

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-243907

(43)Date of publication of application : 28.08.2002

(51)Int.Cl.

G02B 1/11  
B32B 7/02  
B32B 9/00  
G02F 1/1335  
H04N 5/72

(21)Application number : 2001-045822

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 21.02.2001

(72)Inventor : OBAYASHI TATSUHIKO

## (54) ANTIREFLECTION FILM AND IMAGE DISPLAY

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an inexpensive antireflection film having satisfactory antireflection performance and scuffing and wear resistances and excellent in resistance to alkali treatment by forming a low refractive index polysiloxane film excellent in strength and adhesion to a substrate on a base by wet coating with good productivity, and to provide a display in which the antireflection film has been disposed.

SOLUTION: The antireflection film has a low reflective index layer formed by coating and curing a coating liquid composition containing an alkoxysilane of the formula  $R^{14-x}Si(OR^2)_x$  or a product obtained by hydrolyzing and partially condensing the alkoxysilane. The display is obtained by disposing the antireflection film. In the formula, R<sup>1</sup> is at least one selected from the group comprising an alkyl, aryl, alkenyl and alkynyl; R<sup>2</sup> is an alkyl for which a substituent having a polymerizable ethylenically unsaturated group is substituted; and (x) is an integer of 1-4.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-243907

(P2002-243907A)

(43) 公開日 平成14年8月28日 (2002.8.28)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup>    | 識別記号  | F I            | テ-マコード* (参考)    |
|------------------------------|-------|----------------|-----------------|
| G 0 2 B 1/11                 |       | B 3 2 B 7/02   | 1 0 3 2 H 0 9 1 |
| B 3 2 B 7/02                 | 1 0 3 | 9/00           | Z 2 K 0 0 9     |
|                              | 9/00  | G 0 2 F 1/1335 | 4 F 1 0 0       |
| G 0 2 F 1/1335               |       | H 0 4 N 5/72   | A 5 C 0 5 8     |
| H 0 4 N 5/72                 |       | G 0 2 B 1/10   | A               |
| 審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 19 頁) |       |                |                 |

(21) 出願番号 特願2001-45822(P2001-45822)

(22) 出願日 平成13年2月21日 (2001.2.21)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 大林 達彦

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74) 代理人 100076439

弁理士 飯田 敏三

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反射防止フィルムおよび画像表示装置

(57) 【要約】

【課題】 支持体上にウエット塗布により生産性よく、強度および基材への密着性に優れる低屈折率のポリシロキサン皮膜を形成されてなる、廉価で十分な反射防止性能および耐擦傷性を有し、かつ、アルカリ処理耐性に優れる反射防止フィルム、及びその反射防止フィルムを配置した表示装置を提供する。

【解決手段】 下記一般式(1)で表わされるアルコキシシランまたはその加水分解部分縮合物を含有する塗布液組成物を塗設し、硬化させて形成された低屈折率層を有する反射防止フィルム、及びこの反射防止フィルムを配置してなる表示装置。

一般式(1)

【化1】



式中、 $R^1$  はアルキル基、アリール基、アルケニル基及びアルキニル基からなる群より選択される少なくとも1種を表わし、 $R^2$  は重合可能なエチレン性不飽和基を有する置換基によって置換されたアルキル基を表わし、 $x$  は1~4の整数を表わす。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に下記一般式(1)で表わされるアルコキシシランまたはその加水分解部分縮合物を含有する塗布液組成物を塗設し、硬化させて形成された低屈折率層を有することを特徴とする反射防止フィルム。

一般式(1)

【化1】



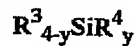
式中、 $R^1$  はアルキル基、アリール基、アルケニル基及びアルキニル基からなる群より選択される少なくとも1種を表わし、 $R^2$  は重合可能なエチレン性不飽和基を有する置換基によって置換されたアルキル基を表わし、 $x$  は1~4の整数を表わす。

【請求項2】 前記一般式(1)における $R^2$  がフッ素原子を置換基として有することを特徴とする請求項1に記載の反射防止フィルム。

【請求項3】 前記塗布液組成物が、下記一般式(2)で表わされる少なくとも1種のオルガノシランの加水分解部分縮合物を含有することを特徴とする請求項1または2に記載の反射防止フィルム。

一般式(2)

【化2】



式中、 $R^3$  はアルキル基、アリール基、アルケニル基及びアルキニル基からなる群より選択される少なくとも1種を表わし、 $R^4$  は重合可能なエチレン性不飽和基を含有しないアルコキシ基もしくはアシルオキシ基またはハロゲン原子を表わし、 $y$  は1~4の整数を表わす。

【請求項4】 前記一般式(2)で表わされるオルガノシランの少なくとも1種がパーフルオロアルキル基を置換基として有することを特徴とする請求項3に記載の反射防止フィルム。

【請求項5】 前記塗布液組成物が、前記一般式(1)または(2)で表わされる化合物以外に、少なくとも1つの重合可能なエチレン性不飽和基を有する含フッ素化合物の少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項1~4のいずれか1項に記載の反射防止フィルム。

【請求項6】 支持体上に下記一般式(1)で表わされるアルコキシシランまたはその加水分解部分縮合物を含有する塗布液組成物を塗設し、硬化させて低屈折率層を形成することを特徴とする反射防止フィルムの製造方法。

一般式(1)

【化3】



式中、 $R^1$  はアルキル基、アリール基、アルケニル基及びアルキニル基からなる群より選択される少なくとも1

2

種を表わし、 $R^2$  は重合可能なエチレン性不飽和基を有する置換基によって置換されたアルキル基を表わし、 $x$  は1~4の整数を表わす。

【請求項7】 請求項1~5のいずれか1項に記載の反射防止フィルムを配置したことを特徴とする表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は反射防止フィルム並びにそれを用いた偏光板及び表示装置（特に液晶表示装置）に関する。

【0002】

【従来の技術】 反射防止フィルムは一般に、陰極管表示装置（CRT）、プラズマディスプレイパネル（PDP）や液晶表示装置（LCD）のような画像表示装置において、外光の反射によるコントラスト低下や像の映り込みを防止するために、光学干渉の原理を用いて反射率を低減するようにディスプレイの最表面に配置される。このような反射防止フィルムは、高屈折率層の上に適切な膜厚の低屈折率層を形成することにより作製できる。低屈折率素材としては反射防止性能の観点から可能な限り屈折率の低い素材が望まれ、同時にディスプレイの最表面に用いられるため高い耐擦傷性が要求される。また生産性の観点からは、ウエット塗布が可能な素材が好ましい。

【0003】 これらの要求に対して従来よりいわゆるゾルゲル反応を利用したポリシロキサン皮膜の形成が広く検討されてきた。例えば特公平6-98703号、特開昭63-21601号、特開2000-121803号公報等には含フッ素アルコキシシラン化合物の加水分解部分縮合物を含有する組成物をプラスチック基材表面に塗布して反射光を低減化させる技術が開示されている。これらの技術では、十分に乾燥を行い硬化させることによって屈折率が低く強度に優れた皮膜を形成できるが、乾燥硬化に時間が掛かり生産性に問題があった。

【0004】 重合可能なエチレン性不飽和基を有するビニルモノマーの重合と重合性ビニル基を有するオルガノシランのゾルゲル反応を同時に行うことによって反射防止膜低屈折率層を形成する技術としては特開2000-275403に記載されている。

【0005】 また従来のゾルゲル反応では硬化収縮という本質的な問題がある。反射防止膜低屈折率層（10程度の薄膜（100nm前後）では硬化収縮によるクラック等が問題になることは少ないが基材への密着性低下の原因となり、さらには硬化に時間が掛かる要因になっていることが考えられる。

【0006】 ゾルゲル反応によって形成されるシロキサン皮膜における別の問題として、アルカリ耐性に乏しいという点が挙げられる。反射防止膜においては偏光板上への貼りつけ工程においてしばしば問題になっている。また、含フッ素有機ポリマーとの複合によって良化する

が、必ずしもシリカマトリックスと均一なハイブリッドを形成できるものではなく、シリカマトリックスとの相互作用等を考慮した工夫が必要であった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、支持体上にウエット塗布により生産性よく、強度および基材への密着性に優れた低屈折率のポリシロキサン皮膜を形成されてなる、廉価で十分な反射防止性能および耐擦傷性を有する反射防止フィルムを提供することにある、さらにアルカリ処理耐性に優れた反射防止フィルムを提供することにある。また、その反射防止フィルムを配置した表示装置を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の課題は、以下の(1)～(7)項に示す手段によって達成された。

(1) 支持体上に下記一般式(1)で表わされるアルコキシシランまたはその加水分解部分縮合物を含有する塗布液組成物を塗設し、硬化させて形成された低屈折率層を有することを特徴とする反射防止フィルム。

一般式(1)

【0009】

【化4】



【0010】式中、 $R^1$  はアルキル基、アリール基、アルケニル基及びアルキニル基からなる群より選択される少なくとも1種を表わし、 $R^2$  は重合可能なエチレン性不飽和基を有する置換基によって置換されたアルキル基を表わし、 $x$  は1～4の整数を表わす。

(2) 前記一般式(1)における $R^2$  がフッ素原子を置換基として有することを特徴とする(1)項に記載の反射防止フィルム。

(3) 前記塗布液組成物が、下記一般式(2)で表わされる少なくとも1種のオルガノシランの加水分解部分縮合物を含有することを特徴とする(1)または(2)項に記載の反射防止フィルム。

一般式(2)

【0011】

【化5】



【0012】式中、 $R^3$  はアルキル基、アリール基、アルケニル基及びアルキニル基からなる群より選択される少なくとも1種を表わし、 $R^4$  は重合可能なエチレン性不飽和基を含有しないアルコキシ基もしくはアシルオキシ基またはハロゲン原子を表わし、 $y$  は1～4の整数を表わす。

(4) 前記一般式(2)で表わされるオルガノシランの少なくとも1種がパーフルオロアルキル基を置換基として有することを特徴とする(3)項に記載の反射防止フ

ィルム。

(5) 前記塗布液組成物が、前記一般式(1)または(2)で表わされる化合物以外に、少なくとも1つの重合可能なエチレン性不飽和基を有する含フッ素化合物の少なくとも1種を含有することを特徴とする(1)～

(4)のいずれか1項に記載の反射防止フィルム。

(6) 支持体上に、前記一般式(1)で表わされるアルコキシシランまたはその加水分解部分縮合物を含有する塗布液組成物を塗設し、硬化させて低屈折率層を形成することを特徴とする反射防止フィルムの製造方法。

(7) (1)～(5)のいずれか1項に記載の反射防止フィルムを配置したことを特徴とする表示装置。

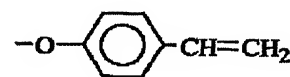
【0013】

【発明の実施の形態】本発明で用いられる一般式(1)で表わされる化合物について説明する。一般式(1)中、 $R^1$  はアルキル基(好ましくは炭素数1～20の置換または無置換のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、 $\gamma$ -アクリロイルオキシプロピル基、 $\gamma$ -グリシドキシプロピル基、 $\gamma$ -アミノプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、トリデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロオクチル基等)、アリール基(好ましくは炭素数6～20の置換または無置換のアリール基、たとえばフェニル基、 $p$ -クロロフェニル基等)、アルケニル基(好ましくは炭素数2～20のアルキニル基、例えば、ビニル基、アリル基、プレニル基等)、アルキニル基(好ましくは炭素数2～20のアルキニル基、例えば、エチニル、プロパルギル基)より選ばれる置換基を表し、好ましくはアルキル基であり特に好ましくは含フッ素アルキル基である。

【0014】 $R^2$  は重合可能なエチレン性不飽和基を有する置換基によって置換されたアルキル基を表わす。重合可能なエチレン性不飽和基を有する置換基として、 $-L-R^5$  で表わされる基が好ましい。ここで、 $L$  は、フッ素原子で置換されていてもよい、直鎖又は分岐アルキレン基であり、 $R^5$  は、下記式：

【0015】

【化6】



【0016】(式中 $R^6$  は水素原子またはメチルを表わす)のいずれかを表わす。 $R^2$  として、具体的には、アクリロイル基、メタクリロイル基またはスチリル基を有する置換基によって置換された炭素数1～20のアルキル基(例えば、2-アクリロイルオキシエチル基、3-アクリロイルオキシプロピル基、2-メタクリロイルオキシエチル基、2-アクリロイルアミノエチル基、2-

メタクリロイルアミノエチル基、2-スチリルオキシエチル基、4-アクリロイルオキシ-2,2,3,3-テトラフルオロプロピル基、4-メタクリロイルオキシ-2,2,3,3-テトラフルオロプロピル基、5-アクリロイルオキシ-2,2,3,3,4,4-ヘキサフルオロベンチル基等)が好ましく、特に好ましくは、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、アクリロイルアミノ基、メタクリロイルアミノ基から選ばれる基によって置換されたアルキル基である。さらに該アルキル基がフッ素原子を置換基として有することが特に好ましい。

【0020】

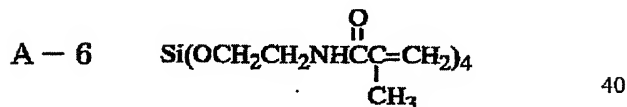
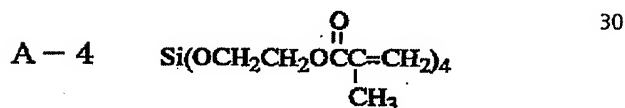
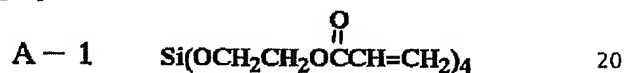
【化8】

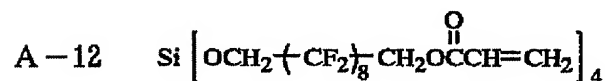
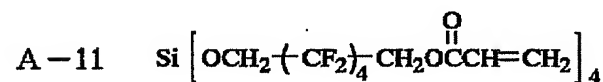
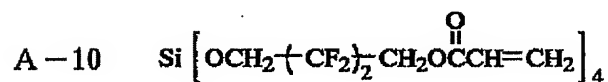
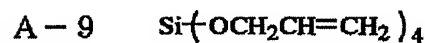
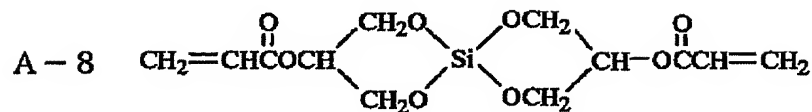
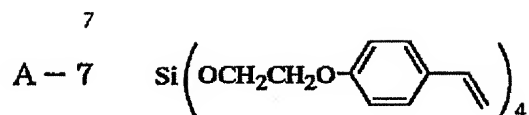
【0017】xは1~4の整数を表わし、好ましくは3または4であり、特に好ましくは4の場合である。

【0018】以下に本発明に用いられる一般式(1)で表わされる化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0019】

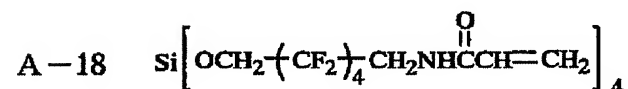
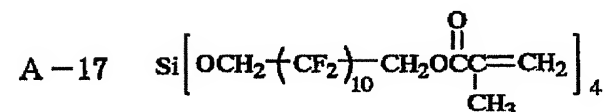
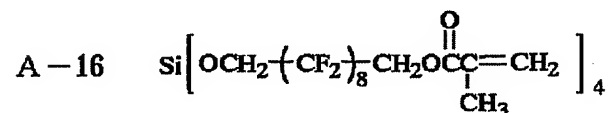
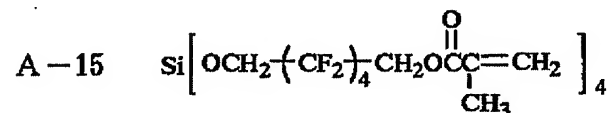
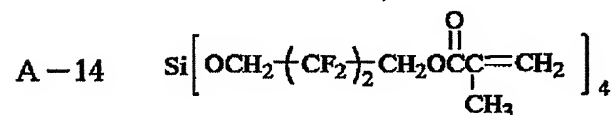
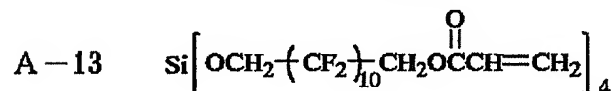
【化7】





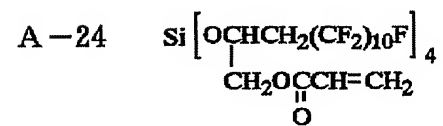
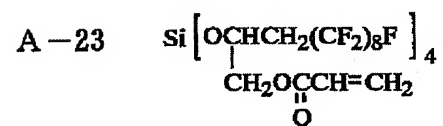
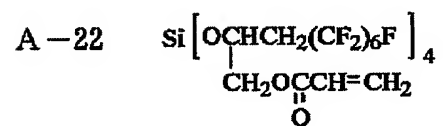
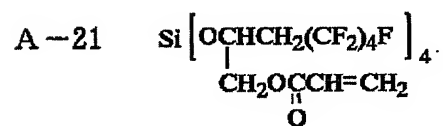
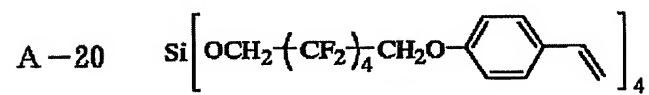
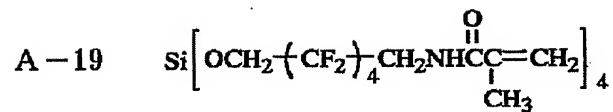
[0021]

\* \* [化9]



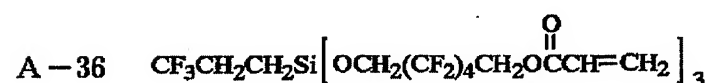
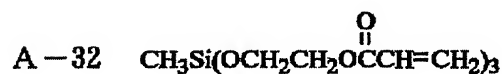
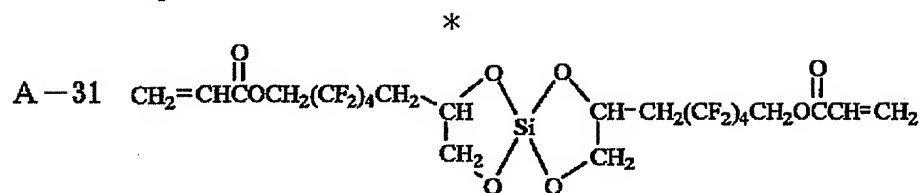
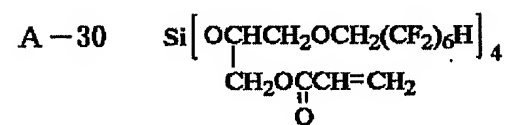
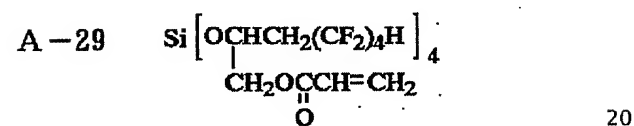
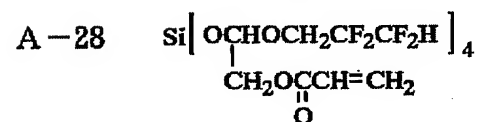
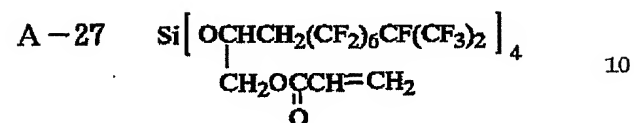
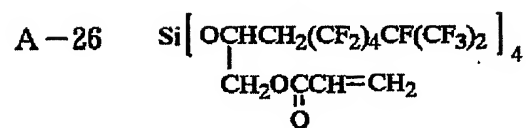
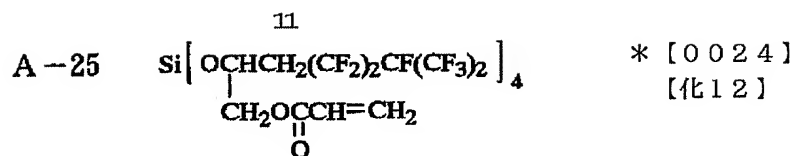
[0022]

[化10]

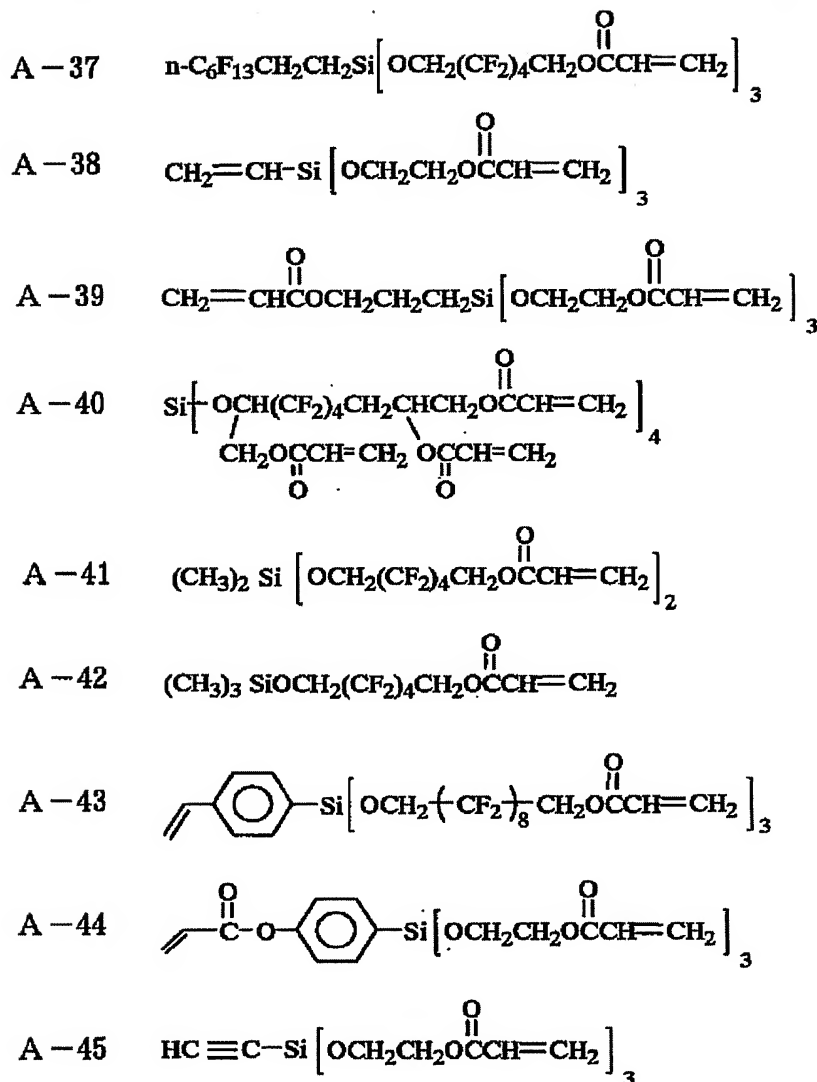


[0023]

[化11]







【0026】これらの化合物は、Macromolecules, 24, 5481-5483(1991)に記載されている手法に順じて、アミン存在下、クロロシランと重合性基含有アルコールを反応させる方法、あるいはテトラメトキシシラン等のアルコキシシランと重合性基含有アルコールを共存させてアルコール交換を行う方法等によって合成できる。また、本発明に用いられる化合物は特開平5-86308号、同10-245247号等に記載されている。一般式

(1) で表わされるアルコキシシランを含有する塗布液組成物においては、シロキサン結合によって形成される無機架橋重合体と、エチレン性不飽和基の重合によって形成される有機の架橋重合体とが相互に貫入した構造を形成すると考えられる。

【0027】本発明の反射防止フィルムにおける低屈折率層塗布液組成物には、一般式(1)で表わされる化合物またはその加水分解部分縮合物を必須成分として含有するが、屈折率、あるいは膜強度を調節する目的で前記一般式(2)で表わされるオルガノシランの加水分解部

分縮合物を含有させても良い。

【0028】一般式(2)において、 $R^3$ はアルキル基(好ましくは炭素数1~20の置換または無置換のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、 $\gamma$ -グリシドキシプロピル基、 $\gamma$ -アミノプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、トリデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロオクチル基等)、アリール基(好ましくは炭素数6~20の置換または無置換のアリール基、たとえばフェニル基、p-クロロフェニル基等)、アルケニル基(好ましくは炭素数2~20のアルキニル基、例えば、ビニル基、アリル基、プレニル基等)、アルキニル基(好ましくは炭素数2~20のアルキニル基、例えば、エチニル、プロパルギル基等)より選ばれる置換基を表わし、好ましくはアルキル基、またはアルケニル基である。

【0029】一般式(2)において、 $R^4$ は重合可能なエチレン性不飽和基を含有しないアルコキシ基(好ましくは炭素数1~10の1級のアルコキシ基、例えばメトキ

シ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基等)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数1~20のアシルオキシ基、例えば、ホルミルオキシ基、アセチルオキシ基、トリフルオロアセチルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等)、またはハロゲン原子(例えばF、Cl、Br、I等)を表わし、好ましくはアルコキシ基である。一般式(2)において、*y*は1~4の整数を表わし、好ましくは2~4の整数である。

【0030】一般式(2)で表わされるオルガノシランの具体例としては、*y*=4としては、テトラメトキシシラン、10 テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ-*n*-ブトキシシラン、など、*y*=3としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -トリメトキシシリルプロピルイソシアネート、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等、*y*=2としては、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等、*y*=1 30 としては、トリメチルメトキシシラン等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0031】上記一般式(2)で表わされる化合物は単独で用いても良いし、複数を組み合わせて用いても良い。好ましくはテトラアルコキシシラン単独または、テトラアルコキシシランにトリアルコキシシランもしくはジアルコキシシランを混合したものを使用する形態である。一般式(2)で表わされる化合物の少なくとも1種がパーフルオロアルキル基を置換基として有することが好ましく、特に塗膜の屈折率を下げるためには、パーフルオロアルキル基を置換基として有するトリアルコキシ 40 シラン、またはジアルコキシシランを使用することが好ましい。

【0032】一般式(1)で表わされる化合物及び一般式(2)で表わされるオルガノシランの加水分解縮合反応は、無溶媒でも、溶媒中でも行うことができる。溶媒としては有機溶媒が好ましく、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、トルエン、キシレン、テトラヒドロフ 50 ラン、1,4-ジオキサンなどを挙げることができる。

【0033】該加水分解縮合反応は触媒存在下で行われることが好ましい。触媒としては、塩酸、硫酸、硝酸などの無機酸類、シュウ酸、酢酸、ギ酸、メタンスルホン酸、トルエンスルホン酸などの有機酸類、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニアなどの無機塩基類、トリエチルアミン、ピリジン、テトラメチルエチレンジアミンなどの有機塩基類、トリイソプロポキシアルミニウム、テトラブトキシジルコニウム、などの金属アルコキシド類、前記金属アルコキシド類と、アセト酢酸エチル、アセチルアセトンなどの金属キレート化合物類、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム等のフッ素化合物などが挙げられる。

【0034】加水分解縮合反応は通常アルコキシ基1モルに対して0.3~2.0モル、好ましくは0.5~1.0モルの水を添加し、上記溶媒および触媒の存在下、25~100℃で、攪拌することにより行われる。触媒の添加量はアルコキシ基に対して0.01~10モル%、好ましくは0.1~5モル%である。反応条件はオルガノシランの反応性により適宜調節されることが好ましい。

【0035】一方、カルボン酸等の有機酸を用いた場合には、アルコキシシランとの反応により生成するアルコールあるいは溶媒として添加するアルコールとの縮合反応(エステル化反応)によって系中で水を生成するため別途水を添加しなくても加水分解反応を行うことができる。

【0036】本発明に用いられる低屈折率層塗布液において、上記一般式(2)で表わされるアルコキシシランの加水分解部分縮合物を添加する場合の添加量としては、一般式(2)で表わされる化合物が完全に脱水縮合したと仮定した場合の固形分質量で換算して、一般式(1)のアルコキシシランに対して、0.05~10倍の範囲であることが好ましく、0.1~10倍の範囲であることがより好ましく、0.1~5倍の範囲であることがさらに好ましく、0.5~5倍の範囲であることが特に好ましい。

【0037】本発明の反射防止フィルムにおいては、低屈折率層の屈折率を下げる目的およびアルカリ処理耐性を付与する観点から、低屈折率層塗布液組成物に前記一般式(1)または一般式(2)で示される化合物以外に 40 少なくとも1つの重合可能なエチレン性不飽和基を有する含フッ素化合物を添加することが好ましい。

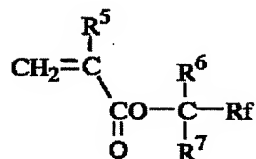
【0038】該含フッ素化合物において重合可能なエチレン性不飽和基としては一般式(1)におけるR<sup>2</sup>の説明で挙げたものがそのまま当てはまる。屈折率および反応性の観点から好ましい化合物としては、含フッ素アクリレート化合物およびメタクリレート化合物であり、特に好ましくは多官能の含フッ素アクリレートおよびメタクリレート化合物である。

【0039】これらの含フッ素化合物の好ましい形態は下記一般式(3)および(4)で表わされる。

一般式(3)

【0040】

【化14】

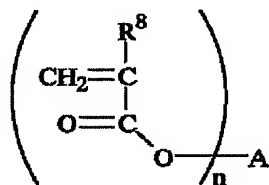


【0041】一般式(3)において、 $\text{R}^5$ は水素原子、炭素数1ないし3のアルキル基またはハロゲン原子を表す。 $\text{Rf}$ は完全または部分フッ素化されたアルキル基、アルケニル基、ヘテロ環またはアリール基を表す。 $\text{R}^6$ および $\text{R}^7$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、ヘテロ環、アリール基または上記 $\text{Rf}$ で定義される基を表す。 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ および $\text{Rf}$ はそれぞれフッ素原子以外の置換基を有していても良い。また、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ および $\text{Rf}$ の任意の2つ以上の基が互いに結合して環構造を形成しても良い。

一般式(4)

【0042】

【化15】



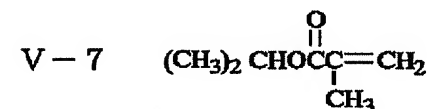
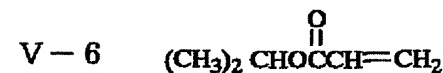
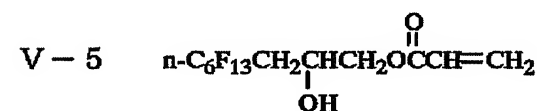
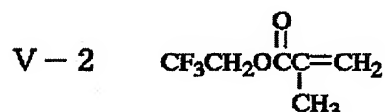
【0043】一般式(4)において、 $\text{R}^8$ は水素原子、炭素数1ないし3のアルキル基またはハロゲン原子を表わし、 $n$ は2ないし8の整数を表わし、 $\text{A}$ は完全または部分フッ素化された $n$ 価の有機基を表わす。これらの化合物は例えば、特開平8-48935号、同10-182558号、同10-182585号、同10-182745号、同10-279529号、同10-279530号、同10-279531号、同11-1633号、同11-2702号、同11-211901号、同

11-60637号、同11-352306号等に種々の例が記載されており、これらも利用することができる。

【0044】本発明に有用な重合可能なエチレン性不飽和基を有する含フッ素化合物の具体例を以下に例示するが本発明はこれらに限定されるものではない。

【0045】

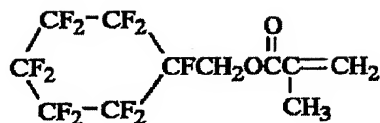
【化16】



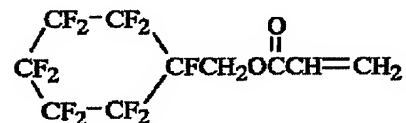
【0046】

【化17】

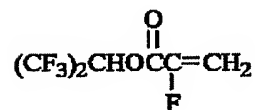
V-9



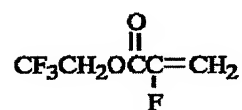
V-10



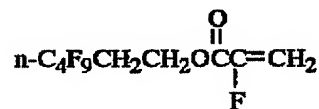
V-11



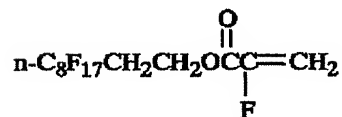
V-12



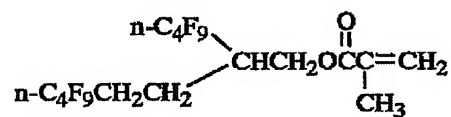
V-13



V-14



V-15

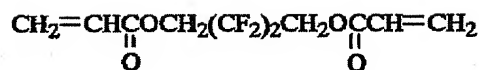


[0047]

[化18]

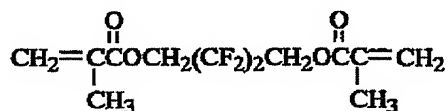
21

V-16

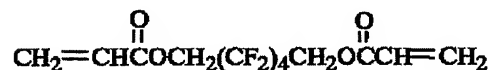


22

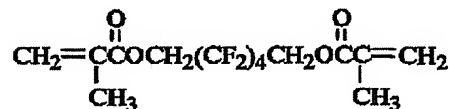
V-17



V-18



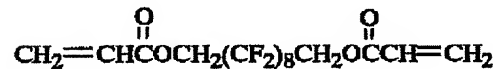
V-19



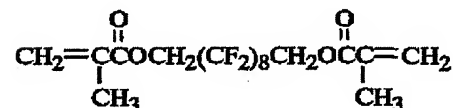
V-20



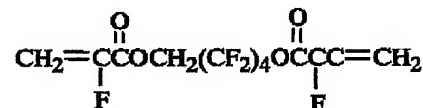
V-21



V-22



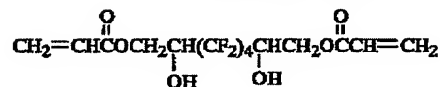
V-23



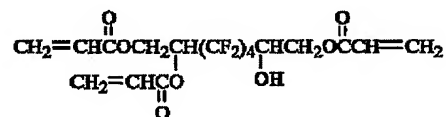
[0048]

\*30\* [化19]

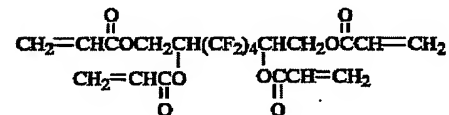
V-24



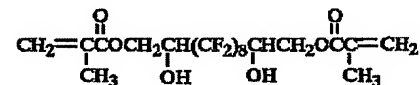
V-25



V-26



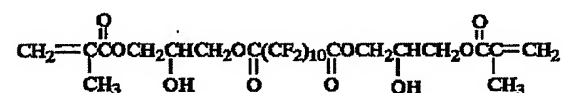
V-27



V-28



V-29



【0049】本発明において上記含フッ素化合物の添加量は一般式(1)で表される化合物に対して、質量にして0.05~20倍の範囲であることが好ましく、特に好ましくは0.1~5倍の範囲である。

【0050】本発明に用いられる低屈折率層塗布液には、エチレン性不飽和基の重合を促進するためにラジカル重合開始剤が添加される。ラジカル重合開始剤としては熱の作用によりラジカルを発生するもの、あるいは光の作用によりラジカルを発生するもののいずれの形態も可能である。

【0051】熱の作用によりラジカル重合を開始する化合物としては、有機あるいは無機過氧化物、有機アゾ及びジアゾ化合物等を用いることができる。具体的には、有機過氧化物として過酸化ベンゾイル、過酸化ハロゲンベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酸化アセチル、過酸化ジブチル、クメンヒドロペルオキシド、ブチルヒドロペルオキシド、無機過氧化物として、過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等、アゾ化合物として2-アゾビス-イソプロピロニトリル、2-アゾビス-プロピオニトリル、2-アゾビス-シクロヘキサジニトリル等、ジアゾ化合物としてジアゾアミノベンゼン、p-ニトロベンゼンジアゾニウム等を挙げることができる。

【0052】光の作用によりラジカル重合を開始する化合物の例には、アセトフェノン類、ベンゾイン類、ベンゾフェノン類、ホスフィンオキシド類、ケタール類、アントラキノン類、チオキサントン類、アゾ化合物、過氧化物類、2,3-ジアルキルジオン化合物類、ジスルフィド化合物類、フルオロアミン化合物類や芳香族スルホニウム類がある。アセトフェノン類の例には、2,2-ジエトキシアセトフェノン、p-ジメチルアセトフェノン、1-ヒドロキシジメチルフェニルケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-4-メチルチオ-2-モルフォリノプロピオフェノンおよび2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-プロパノンが含まれる。ベンゾイン類の例には、ベンゾインベンゼンスルホン酸エステル、ベンゾイントルエンスルホン酸エステル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテルおよびベンゾインイソプロピルエーテルが含まれる。ベンゾフェノン類の例には、ベンゾフェノン、2,4-ジクロロベンゾフェノン、4,4-ジクロロベンゾフェノンおよびp-クロロベンゾフェノンが含まれる。ホスフィンオキシド類の例には、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシドが含まれる。これらの光ラジカル重合開始剤と併用して増感色素も好ましく用いることができる。

【0053】前記した熱または光の作用によってラジカル重合を開始する化合物の添加量としては、炭素-炭素二重結合の重合が開始する量であれば良いが、一般的に

は低屈折率層塗布液全固形分に対して0.1~15%が好ましく、より好ましくは0.5~5%である。

【0054】一方本発明に用いられる低屈折率層塗布液にはゾルゲル反応を加速するために、一般式(2)のオルガノシランのゾルゲル反応における硬化触媒として前記したものあるいは、光の作用によって酸あるいは塩基等の硬化促進剤発生する化合物を添加しても良い。光の作用により酸を発生する化合物としては、例えば有機エレクトロニクス材料研究会(ぶんしん出版)編「イメージング用有機材料」p187~198、特開平10-282644号等に種々の例が記載されておりこれら公知の化合物を使用することができる。具体的には、 $RSO_3^-$  (Rはアルキル基、アリール基を表す)、 $AsF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $BF_4^-$ 等をカウンターイオンとするジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等の各種オニウム塩、トリハロメチル基が置換したオキサジアゾール誘導体や5-トリアジン誘導体等の有機ハロゲン化合物、有機酸のo-ニトロベンジルエステル、ベンゾインエステル、イミノエステル、ジスルホン化合物等が挙げられ、好ましくは、オニウム塩類、特に好ましくはスルホニウム塩、ヨードニウム塩類である。光の作用で塩基を発生する化合物も公知のものを使用することができ、具体的にはニトロベンジルカルバメート類、ジニトロベンジルカルバメート類等を挙げることができる。

【0055】本発明では特に光の作用により酸を発生する化合物を用いることが好ましく、光の作用によって酸を発生すると同時にラジカルを発生する化合物を添加することが特に好ましい。このような化合物としてはスルホン酸ベンゾインエステル等を挙げることができる。これらの光の作用により、酸あるいは塩基を発生する化合物と併用して増感色素も好ましく用いることができる。本発明に用いられる光の作用によってゾルゲル反応を促進する化合物の添加量としては、低屈折率層塗布液全固形分に対して0.1~15%が好ましく、より好ましくは0.5~5%である。

【0056】さらに硬化を促進する目的で、低屈折率層塗布液に、脱水剤を使用しても良い。脱水剤としては、例えば、カルボン酸オルトエステル(オルト蟻酸メチル、オルト蟻酸エチル、オルト酢酸メチル等)、あるいは酸無水物(無水酢酸等)を挙げることができる。

【0057】本発明に用いられる低屈折率塗布液にはさらに膜強度あるいは塗布性の改良のためにコロイダルシリカを添加しても良い。このようなコロイダルシリカとしては、粒子径は5~50nmのものが用いられるが、好ましくは、5~30nmのものであり、特に好ましくは、粒子径8~20nmのものである。このようなコロイダルシリカは、例えばI.M.Thomas著、Appl.Opt.25,148 1(1986)等に記載の手法に順じて、テトラアルコキシシ

ランを原料としてアンモニア水等の触媒を用いて加水分解・重縮合することにより調整することができる。また市販のものでは、日産化学工業(株)製スノーテックスIPA-ST、同MIBK-ST、日本エアロジル(株)製AEROSIL300、同AEROSIL130、同AEROSIL50(いずれも商品名)等を利用することもできる。

【0058】コロイダルシリカの添加量は、塗膜硬化後の全固形分の5~95質量%の範囲であり、好ましくは10~70質量%、特に好ましくは、20~60質量%の場合である。コロイダルシリカは、一般式(1)で表される化合物の加水分解/脱水縮合過程(ゾル形成過程)から添加してもよく、あるいはゾル形成後に塗布液に直接混合しても良い。

【0059】その他本発明における低屈折率層塗布液には各種シランカップリング剤、界面活性剤、増粘剤、レベリング剤などの添加剤を必要に応じて適宜添加しても良い。

【0060】本発明における低屈折率層塗布液は上記組成物を適当な溶媒に溶解または分散して作製される。溶媒としては、上記組成物が沈殿を生じることなく、均一に溶解または分散されるものであれば特に制限はなく2種類以上の溶媒を併用することもできる。好ましい例としては、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等)、エステル類(酢酸エチル、酢酸ブチル等)、エーテル類(テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等)、アルコール類(メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、エチレングリコール等)、芳香族炭化水素類(トルエン、キシレン等)、水などを挙げることができる。塗布液中の一般式(1)で表わされる化合物の濃度としては、特に制限するものではないが、0.1~50質量%が好ましく、0.5~30質量%がより好ましく、1~20質量%が特に好ましい。

【0061】本発明の反射防止フィルムは、前記低屈折率層塗布液組成物を、支持体上に塗布後硬化することによって作製される。塗布方法としてはディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法やエクストルージョンコート法(米国特許2681294号明細書)等が挙げられる。この際、支持体上の他の層(高屈折率層、中屈折率層等)と同時に塗布してもよい。同時塗布の方法については、米国特許2761791号、同2941898号、同3508947号、同3526528号の各明細書および原崎勇次著、コーティング工学、253頁、朝倉書店(1973)に記載がある。

【0062】低屈折率層の硬化は、常温での乾燥、ある\*

$$m\lambda/4 \times 0.7 < n_1 d_1 < m\lambda/4 \times 1.3 \quad (1)$$

$$n\lambda/4 \times 0.7 < n_2 d_2 < n\lambda/4 \times 1.3 \quad (2)$$

\*いは30~200℃程度の温度で1分~100時間程度加熱することにより行われる。低屈折率層が光の作用により硬化促進剤を放出する化合物を含有する際には、高圧水銀ランプ等を用いて、硬化促進剤あるいは増感色素の吸収波長に対応する光を照射することにより硬化が行われる。この際光照射後に30~200℃程度の温度で1分~10時間程度の加熱を行っても良い。

【0063】本発明の反射防止フィルムは、上記の方法で組成物を塗設して形成された低屈折率層(1)が、それよりも高い屈折率を有する高屈折率層(2)の上に形成され、2層以上の層より構成されることが好ましい。低屈折率層の屈折率は1.45以下が好ましく、特に1.40以下が好ましい。高屈折率層の屈折率は1.57以上が好ましく、1.57~2.5がより好ましく、1.65~2.5が特に好ましい。また、これらの層が支持体、好ましくは透明フィルム上に塗設されていることが好ましい。

【0064】本発明の反射防止フィルムでは、上記の方法で組成物を塗設して形成された低屈折率層(1)が、それよりも高い屈折率を有する高屈折率層(2)の上に形成され、高屈折率層(2)に隣接し、低屈折率層(1)の反対側に層(1)と層(2)の中間の屈折率を示す中屈折率層(3)が、さらに中屈折率層と支持体(好ましくは透明フィルム)の間に層(4)(支持体下塗り等)が形成された4層より構成される形態が特に好ましい。低屈折率層(1)に隣接する高屈折率層(2)の屈折率として1.7以上が好ましく、1.7~2.5がより好ましく、1.75~2.5が特に好ましい。

【0065】それぞれの層の膜厚は、層(1)が50~200nm、層(2)が50~200nm、層(3)が50~200nm、層(4)が1μm~100μmが好ましく、更に好ましくは層(1)が60~150nm、層(2)が50~150nm、層(3)が60~150nm、層(4)が5~20μm、特に好ましくは層(1)が60~120nm、層(2)が50~100nm、層(3)が60~120nm、層(4)が5~10μmである。層(4)は屈折率が1.60以下であることが好ましく、層(3)は層(2)と層(4)の中間の屈折率が好ましい。

【0066】本発明の反射防止フィルムの代表例を図1に示す。高屈折率層12が透明フィルム(支持体)13上に形成され、さらに低屈折率層11が高屈折率層12上に形成されている。反射防止フィルムを構成する層数の増加は、通常反射防止フィルムが適用可能な光の波長範囲を拡大する。これは、金属化合物を用いる従来の多層膜の形成原理に基づくものである。

【0067】上記二層を有する反射防止フィルムでは、高屈折率層12及び低屈折率層11がそれぞれ下記の条件(1)及び(2)を一般に満足する。

上記式に於て、 $m$ は正の整数（一般に、1、2又は3）を表し、 $n_1$ は高屈折率層の屈折率を表し、 $d_1$ は高屈折率層の層厚（nm）を表し、 $n$ は正の奇数（一般に、1）を表し、 $n_2$ は低屈折率層の屈折率を表し、そして $d_2$ は低屈折率層の層厚（nm）を表す。高屈折率層の屈折率 $n_1$ は、一般に透明フィルムより少なくとも0.05高く、そして、低屈折率層の屈折率 $n_2$ は、一般に高屈折率層の屈折率より少なくとも0.1低くかつ透明フィルムより少なくとも0.05低い。更に、高屈折率層の屈折率 $n_1$ は、一般に1.57～2.5の範囲にある。上記条件(1)及び(2)は、従来から良く知られた条件であり、例えば、特開昭59-50401号公報に記載されている。

\*

$$h\lambda/4 \times 0.7 < n_3, d_3 < h\lambda/4 \times 1.3 \quad (3)$$

$$k\lambda/4 \times 0.7 < n_4, d_4 < k\lambda/4 \times 1.3 \quad (4)$$

$$j\lambda/4 \times 0.7 < n_5, d_5 < j\lambda/4 \times 1.3 \quad (5)$$

上記式に於て、 $h$ は正の整数（一般に、1、2又は3）を表し、 $n_3$ は中屈折率層の屈折率を表し、 $d_3$ は中屈折率層の層厚（nm）を表し、 $k$ は正の整数（一般に、1、2又は3）を表し、 $n_4$ は高屈折率層の屈折率を表し、 $d_4$ は高屈折率層の層厚（nm）を表し、 $j$ は正の奇数（一般に、1）を表し、 $n_5$ は低屈折率層の屈折率を表し、そして $d_5$ は低屈折率層の層厚（nm）を表す。中屈折率層の屈折率 $n_3$ は、一般に1.5～1.7の範囲にあり、高屈折率層の屈折率 $n_4$ は、一般に1.7～2.2の範囲にある。

【0070】本発明の反射防止フィルムは、一般に、支持体とその上に設けられた低屈折率層からなる。支持体は通常、透明フィルムである。透明フィルムを形成する材料としては、セルロース誘導体（例、ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース（TAC）、プロピオンセルロース、ブチルセルロース、アセチルプロピオンセルロース及びニトロセルロース）、ポリアミド、ポリカーボネート（例、米国特許第3,023,101号に記載のもの）、ポリエステル（ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ-1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-1,2-ジフェノキシエタン-4,4'-ジカルボキシレート及び特公昭48-40414号公報に記載のポリエステル）、ポリスチレン、ポリオレフィン（例、ポリエチレン、ポリプロピレン及びポリメチルペンテン）、ポリメチルメタクリレート、シンジオタクチックポリスチレン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルイミド及びポリオキシエチレンを挙げることができる。トリアセチルセルロース、ポリカーボネート及びポリエチレンテレフタレートが好ましい。透明フィルムの屈折率は1.40～1.60が好ましい。

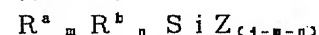
【0071】本発明の反射防止フィルムが、多層膜である場合、一般に、低屈折率層は、低屈折率層より高い屈

\*【0068】本発明の反射防止フィルムの他の代表例を図2に示す。下塗層24と中屈折率層23が透明フィルム（支持体）25上に形成され、高屈折率層22が中屈折率層23上に形成され、さらに低屈折率層21が高屈折率層22上に形成されている。中屈折率層23の屈折率は、高屈折率層22と下塗層24との間の値を有する。図2の反射防止フィルムは、図1の反射防止フィルムと比較して、更に適用可能な光の波長領域が広がっている。

10 【0069】三層を有する反射防止フィルムの場合、中、高及び低屈折率層がそれぞれ下記の条件(3)～(5)を一般に満足する。

折率を有する少なくとも一層の層（即ち、前記の高屈折率層、中屈折率層）と共に用いられる。上記低屈折率層より高い屈折率を有する層を形成するための有機材料としては、熱可塑性樹脂（例、ポリスチレン、ポリスチレン共重合体、ポリカーボネート、ポリスチレン以外の芳香環、複素環、脂環式環状基を有するポリマー、またはフッ素以外のハロゲン基を有するポリマー）；熱硬化性樹脂組成物（例、メラミン樹脂、フェノール樹脂、またはエポキシ樹脂などを硬化剤とする樹脂組成物）；ウレタン形成性組成物（例、脂環式または芳香族イソシアネートおよびポリオールとの組み合わせ）；およびラジカル重合性組成物（上記の化合物（ポリマー等）に二重結合を導入することにより、ラジカル硬化を可能にした変性樹脂またはブレポリマーを含む組成物）などを挙げることができる。高い皮膜形成性を有する材料が好ましい。上記より高い屈折率を有する層は、有機材料中に分散した無機系微粒子も使用することができる。上記に使用される有機材料としては、一般に無機系微粒子が高屈折率を有するため有機材料単独で用いられる場合よりも低屈折率のものも用いることができる。そのような材料として、上記に述べた有機材料の他、アクリル系を含むビニル系共重合体、ポリエステル、アルキド樹脂、繊維素系重合体、ウレタン樹脂およびこれらを硬化せしめる各種の硬化剤、硬化性官能基を有する組成物など、透明性があり無機系微粒子を安定に分散せしめる各種の有機材料を挙げることができる。

【0072】さらに有機置換されたケイ素系化合物をこれに含めることができる。これらのケイ素系化合物は下記一般式で表される化合物、あるいはその加水分解生成物である。



（ここで $R^a$ 及び $R^b$ は、それぞれアルキル基、アルケニル基、アリル基、またはハロゲン、エポキシ、アミノ、メルカプト、メタクリロイルまたはシアノで置換さ



れた炭化水素基を表し、Zは、アルコキシル基、アルコキシアルコキシル基、ハロゲン原子及びアシルオキシ基からなる群より選ばれる加水分解可能な基を表し、 $m+n$ が1または2である条件下で、 $m$ 及び $n$ はそれぞれ0、1または2である。）

【0073】これらに分散される無機系微粒子の好ましい無機化合物としては、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム、アンチモンなどの金属元素の酸化物を挙げることができる。これらの化合物は、微粒子状で、即ち粉末または水および／またはその他の溶媒中へのコロイド状分散体として、市販されている。これらをさらに上記の有機材料または有機ケイ素化合物中に混合分散して使用する。

【0074】上記より高い屈折率を有する層を形成する材料として、被膜形成性で溶剤に分散し得るか、それ自身が液状である無機系材料（例、各種元素のアルコキシド、有機酸の塩、配位性化合物と結合した配位化合物（例、キレート化合物）、無機ポリマー）を挙げることができる。これらの好適な例としては、チタンテトラエトキシド、チタンテトラ-*i*-プロポキシド、チタンテトラ-*n*-プロポキシド、チタンテトラ-*n*-ブトキシド、チタンテトラ-*sec*-ブトキシド、チタンテトラ-*tert*-ブトキシド、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリ-*i*-プロポキシド、アルミニウムトリブトキシド、アンチモントリエトキシド、アンチモントリブトキシド、ジルコニウムテトラエトキシド、ジルコニウムテトラ-*i*-プロポキシド、ジルコニウムテトラ-*n*-プロポキシド、ジルコニウムテトラ-*n*-ブトキシド、ジルコニウムテトラ-*sec*-ブトキシド及びジルコニウムテトラ-*tert*-ブトキシドなどの金属アルコレート化合物；ジイソプロポキシチタニウムビス（アセチルアセトネート）、ジブトキシチタニウムビス（アセチルアセトネート）、ジエトキシチタニウムビス（アセチルアセトネート）、ビス（アセチルアセトン）ジルコニウム、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムジ-*n*-ブトキシドモノエチルアセトアセテート、アルミニウムジ-*i*-プロポキシドモノメチルアセトアセテート及びトリ-*n*-ブトキシドジルコニウムモノエチルアセトアセテートなどのキレート化合物；さらには炭素ジルコニルアンモニウムあるいはジルコニウムを主成分とする無機ポリマーなどを挙げることができる。上記に述べた他に、屈折率が比較的低いが上記の化合物と併用できるものとしてとくに各種のアルキルシリケート類もしくはその加水分解物、微粒子状シリカとくにコロイド状に分散したシリカゲルも使用することができる。

【0075】本発明の反射防止フィルムでは、表面にアンチグレア機能（即ち、入射光を表面で散乱させて膜周囲の景色が膜表面に移るのを防止する機能）を有するように処理することが好ましい。例えば、このような機能を有する反射防止フィルムは、透明フィルムの表面に微

細な凹凸を形成し、そしてその表面に反射防止膜（例、低屈折率層等）を形成することにより得られる。上記微細な凹凸の形成は、従来公知のいずれの方法でも良いが、例えば無機又は有機の微粒子を含む層を透明フィルム表面に形成することにより行なわれる。50nm～2 $\mu$ mの粒径を有する微粒子を低屈折率層形成塗布液に、0.1～50質量%の量で導入し、反射防止フィルムの最上層に凹凸を形成しても良い。低屈折率層および高屈折率層の2層で構成される反射防止フィルムにおいては、高屈折率層に樹脂または無機化合物の粒子を添加することが好ましく、例えば、シリカ粒子やTiO<sub>2</sub>粒子、架橋アクリル粒子、架橋スチレン粒子、メラミン樹脂粒子、ベンゾグアナミン樹脂粒子、などが好ましく用いられる。この場合平均粒径は1.0～10.0 $\mu$ mが好ましく、1.5～7.0 $\mu$ mがより好ましい。また、粒子の形状としては、真球、不定形、のいずれも使用できる。異なる2種以上の粒子を併用して用いてもよい。粒子の塗布量は、好ましくは10～1000mg/m<sup>2</sup>、より好ましくは30～100mg/m<sup>2</sup>である。また、高屈折率層の膜厚の2分の1よりも大きい粒径のシリカ粒子が、該シリカ粒子全体の40～100%を占めることが好ましい。粒度分布はコールターカウンター法や遠心沈降法等により測定できるが、分布は粒子数分布に換算して考える。高屈折率層の膜厚は1～10 $\mu$ mが好ましく、1.2～6 $\mu$ mがより好ましい。上記のごとくアンチグレア機能を有する（即ち、アンチグレア処理された）反射防止フィルムでは、一般に3～30%のヘイズ値を有する。

【0076】本発明の反射防止フィルム（アンチグレア機能を有する反射防止フィルムが好ましい）は、液晶表示装置（LCD）、プラズマディスプレイ（PDP）、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ELD）、陰極管表示装置（CRT）等の表示装置（好ましくは画像表示装置）に組み込むことができる。このような反射防止フィルムを有する表示装置は、入射光の反射が防止され、視認性が格段に向上する。本発明の反射防止フィルムを備えた液晶表示装置（LCD）としては、例えば、透明電極を有する一対の基板とその間に封入されたネマチック液晶からなる液晶セル、及び液晶セルの両側に配置された偏光板からなり、少なくとも一方の偏光板の表面に本発明の反射防止フィルムを備えている形態を挙げることができる。

【0077】本発明においては、中間層としてハードコート層、防湿防止層、帯電防止層等を、透明フィルム上に設けることもできる。ハードコート層としては、アクリル系、ウレタン系、エポキシ系のポリマー及び／又はオリゴマー及びモノマー（例、紫外線硬化型樹脂）の他に、シリカ系の材料も使用することができる。

【0078】

【実施例】以下に実施例に基づき本発明についてさらに

詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

# 【0079】＜低屈折率層塗布液の調製＞

比較ゾル液1の調製（特開平9-208898号公報記載の処方）

シュウ酸2.4gをエタノール15gに溶解した溶液に、テトラエトキシシランの2.35gとトリデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロオクチル-1-トリエトキシシランの1.55gを加え、5時間加熱還流することによりゾル液1を得た。

# 比較ゾル液2の調製

攪拌機、還流冷却器を備えた反応器に、テトラエトキシシラン100g、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン100g、および3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン50g、エタノール40gを加え混合した後、イオン交換水30gを加え、60℃で3時間反応させた後、室温まで冷却し、比較ゾル液2を得た。

【0080】下記表1に示す各成分をエタノールおよび\*

表1

| 低屈折率層塗布液No. | 一般式(1)の例示化合物 |     | 単官能モノマー |      | 多官能モノマー |      | ゾル液 |     | 硬化触媒  |     |
|-------------|--------------|-----|---------|------|---------|------|-----|-----|-------|-----|
|             | 化合物          | 添加量 | 化合物     | 添加量  | 化合物     | 添加量  | 化合物 | 添加量 | 化合物   | 添加量 |
| 1(本発明)      | A-11         | 50  |         |      | V-22    | 50   |     |     | P-1   | 8   |
| 2(本発明)      | A-12         | 50  |         |      | V-22    | 50   |     |     | P-1   | 8   |
| 3(本発明)      | A-11         | 50  | V-4     | 25   | V-22    | 25   |     |     | P-1   | 6   |
| 4(本発明)      | A-11         | 50  | V-8     | 25   | V-22    | 25   |     |     | P-1   | 6   |
| 5(本発明)      | A-1          | 25  |         |      | V-18    | 25   | ゾル1 | 50  | P-1   | 6   |
| 6(本発明)      | A-1          | 25  | V-8     | 12.5 | V-18    | 12.5 | ゾル1 | 50  | P-1   | 6   |
| 7(本発明)      | A-10         | 50  | V-8     | 25   | V-18    | 25   |     |     | 水     | 3   |
|             |              |     |         |      |         |      |     |     | NaF   | 0.1 |
|             |              |     |         |      |         |      |     |     | APS   | 0.2 |
|             |              |     |         |      |         |      |     |     | TMEDA | 0.5 |
| 8(本発明)      | A-1          | 40  |         |      |         |      |     |     | P-1   | 6   |
|             | A-36         | 60  |         |      |         |      |     |     |       |     |
| 9(比較例)      |              |     |         |      |         |      | ゾル1 | 100 |       |     |
| 10(比較例)     |              |     |         |      |         |      | ゾル2 | 100 | P-1   | 6   |

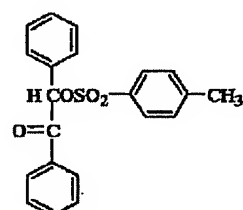
【0083】＜第一層（ハードコート層）用塗布液の調製＞ジベンタエリスリトールペンタアクリレートとジベンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物（DPHA、商品名、日本化薬（株）製）125gおよびウレタンアクリレートオリゴマー（UV-6300B、商品名、日本合成化学工業（株）製）125gを、439gの工業用変性エタノールに溶解した。得られた溶液に、光重合開始剤（イルガキュア907、商品名、チバガイギー社製）7.5gおよび光増感剤（カヤキュア-DETX、商品名、日本化薬（株）製）5.0gを49gのメチルエチルケトンに溶解した溶液を加えた。混合物を攪拌した後、1ミクロンメッシュのフィルターでろ過してハードコート層の塗布液を調製した。

【0084】＜二酸化チタン分散物の調製＞二酸化チタン（一次粒子質量平均粒径：50nm、屈折率2.70）30質量部、アニオン性ジアクリレートモノマー（PM21、商品名、日本化薬（株）製）4.5質量部、カチオン性メタクリレートモノマー（DMAEA、商品名、興人（株）製）0.3質量部およびメチルエチルケトン65.2質量部を、サンドグラインダーにより

\*メチルエチルケトンの混合溶媒に溶解することにより、本発明に規定する低屈折率素材塗布液および比較用低屈折率素材塗布液を作製した。表1中の各成分の添加量は固形分の質量部を表わし、APSは過硫酸アンモニウムを表わし、TMEDAはテトラメチルエチレンジアミンを表わす。

【0081】

【化20】



P-1

【0082】

【表1】

分散し、二酸化チタン分散物を調製した。

【0085】＜第二層（中屈折率層）塗布液の調製＞シクロヘキサノン151.9gおよびメチルエチルケトン37.0gに、光重合開始剤（イルガキュア907、チバガイギー社製）0.14gおよび光増感剤（カヤキュア-DETX、日本化薬（株）製）0.04gを溶解した。さらに、二酸化チタン分散物6.1gおよびジベンタエリスリトールペンタアクリレートとジベンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物（DPHA、日本化薬（株）製）2.4gを加え、室温で30分間攪拌した後、1ミクロンのメッシュのフィルターでろ過して、中屈折率層用塗布液を調製した。

【0086】＜第三層（高屈折率層）塗布液の調製＞シクロヘキサノン152.8gおよびメチルエチルケトン37.2gに、光重合開始剤（イルガキュア907、チバガイギー社製）0.06gおよび光増感剤（カヤキュア-DETX、日本化薬（株）製）0.02gを溶解した。さらに、二酸化チタン分散物13.13gおよびジベンタエリスリトールペンタアクリレートとジベンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物（DPH

A、日本化薬（株）製）0.76gを加え、室温で30分間攪拌した後、1ミクロンのメッシュのフィルターでろ過して、高屈折率層用塗布液を調製した。

【0087】＜反射防止フィルムの作成＞80ミクロンの厚さのトリアセチルセルロースフィルム（TAC-TD80U、商品名、富士写真フィルム（株）製）に、ゼラチン下塗り層を設け、ゼラチン下塗り層の上に、上記のハードコート層の塗布液を、バーコータを用いて塗布し、120℃で乾燥した。次に窒素雰囲気下紫外線を照射して、塗布層を硬化させ、厚さ7.5ミクロンのハードコート層を形成した。続いて、上記中屈折率層用の塗布液をハードコート層の上にバーコータを用いて塗布し、120℃で乾燥した後、窒素雰囲気下紫外線を照射して塗布層を硬化させ、中屈折率層（屈折率：1.72、厚さ：0.081ミクロン）を形成した。続いて、中屈折率層の上に上記高屈折率層用塗布液をバーコータを用いて塗布し、120℃で乾燥した後、紫外線を照射して塗布層を硬化させ、高屈折率層（屈折率：1.92、厚さ：0.053ミクロン）を形成した。さらに、上記表1に示した低屈折率層用塗布液（本発明規定塗布液No. 1～8および比較用塗布液No. 9、10）をそれぞれ、高屈折率層上にバーコータを用いて厚さ85nmとなる様に塗布し、窒素雰囲気下紫外線を照射した後、120℃で3時間乾燥して、低屈折率層を形成した。

【0088】＜塗設フィルムの性能評価＞こうして得られた第1～4層を塗設したフィルム（本発明実施例1～8、比較例1、2）について、下記性能評価を実施した。

#### 【0089】（1）平均反射率

表2

|      | 低屈折率層<br>塗布液No. | 低屈折率層<br>屈折率 | 平均反射率 | 鉛筆硬度 | 耐傷性 | 密着性     | アルカリ<br>処理耐性 |
|------|-----------------|--------------|-------|------|-----|---------|--------------|
| 実施例1 | 1               | 1.42         | 0.4   | H    | ○   | 100/100 | ○            |
| 実施例2 | 2               | 1.41         | 0.4   | H    | ○   | 100/100 | ○            |
| 実施例3 | 3               | 1.40         | 0.3   | H    | ○   | 100/100 | ○            |
| 実施例4 | 4               | 1.40         | 0.3   | H    | ○   | 100/100 | ○            |
| 実施例5 | 5               | 1.42         | 0.4   | H    | ○   | 100/100 | △            |
| 実施例6 | 6               | 1.40         | 0.3   | H    | ○   | 100/100 | △            |
| 実施例7 | 7               | 1.40         | 0.3   | H    | ○   | 100/100 | ○            |
| 実施例8 | 8               | 1.42         | 0.4   | H    | ○   | 100/100 | ○            |
| 比較例1 | 9               | 1.40         | 0.3   | H以下  | ×   | 30/100  | ×            |
| 比較例2 | 10              | 1.43         | 0.5   | H以下  | ×   | 30/100  | ×            |

【0095】実施例1～8から明らかなように、本発明の反射防止フィルムは広い波長領域で、非常に低い表面反射率を有し、かつ十分に強靱な膜強度を有し、さらに基材への密着性及びアルカリ処理耐性に極めて優れることがわかる。一方、比較例では反射率は低い、膜強度および基盤への密着性が不十分でありアルカリ処理耐性にも劣ることが分かる。

【0096】＜反射防止フィルムを設置した表示装置の作成＞上記で作成した実施例1～8、比較例1、2の反射防止フィルムを日本電気株式会社より入手したパーツ

\*分光光度計（日本分光（株）製）を用いて、380～780nmの波長領域において、入射角5°における分光反射率を測定した。結果には450～650nmの鏡面平均反射率を用いた。

#### 【0090】（2）鉛筆硬度評価

反射防止フィルムを温度25℃、湿度60%RHで2時間調湿した後、JISK 5400に記載の鉛筆硬度評価を行った。

#### 【0091】（3）耐傷性試験

10 膜表面をスチールウール#0000を用いて、200gの荷重下で30回擦った後に、傷のつくレベルを確認した。判定は次の基準に従った。

全くつかない：○

細かい傷がつく：△

傷が著しい：×

#### 【0092】（4）密着性評価

基盤目一セロテープ（登録商標）剥離試験をJISK 5400に準拠して行った。

#### 【0093】（5）アルカリ処理耐性評価

20 55℃に加熱した1.5N水酸化ナトリウム水溶液に1分間浸漬した後、水洗、乾燥し、アルカリ処理前後での低屈折率層の膜厚変化を調べた。判定は次の基準に従った。

膜厚変化5%未満：○

膜厚変化5%～20%：△

膜厚変化20%を超える：×

得られた結果を表2に示す。

#### 【0094】

#### 【表2】

\*30

ナルコンピュータPC9821NS/340W（商品名）の液晶ディスプレイ表面に貼り付け、表面装置サンブルを作成し、その表面反射による風景映り込み程度を目視にて評価した。本発明の実施例1～7の反射防止フィルムを設置した表示装置は周囲の風景映り込みが殆どなく、快適な視認性を示しかつ十分な表面強度を有するものであったのに対し、比較例のフィルムを設置した表示装置は周囲の映り込みはある程度低減できるものの表面強度にも劣るものであった。

#### 【0097】

【発明の効果】本発明の反射防止フィルムは、反射防止性能が高く、耐傷性、基材への密着性、アルカリ処理耐性にも優れ、低コストで製造することができる。この反射防止フィルムを用いた偏光板及び液晶表示装置は、外光の映り込みが十分に防止されているうえ、耐傷性も高いという優れた性質を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の反射防止フィルムの一例の概略構成図である。

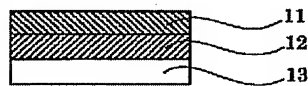
【図2】本発明の反射防止フィルムにおいて、中屈折率×10

\*層を有する一例の概略構成図である。

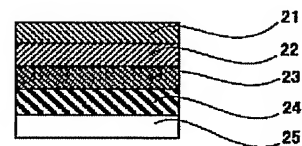
【符号の説明】

- 1 1 低屈折率層
- 1 2 高屈折率層
- 1 3 透明フィルム（支持体）
- 2 1 低屈折率層
- 2 2 高屈折率層
- 2 3 中屈折率層
- 2 4 下塗層
- 2 5 透明フィルム（支持体）

【図1】



【図2】



フロントページの続き

F ターム(参考) 2H091 FA08X FA08Z FA37X FA37Y  
 FA37Z LA02 LA12 LA16  
 2K009 AA05 AA06 AA15 BB28 CC03  
 CC24 CC26 CC42 DD02 DD05  
 4F100 AA21H AH06B AJ08 AK14B  
 AK21B AK25 AK51 AK52B  
 AL01B AL05B AT00A BA02  
 EH46 EH461 EH462 EH463  
 EJ08 EJ081 EJ082 EJ083  
 EJ54 EJ541 EJ542 EJ543  
 EJ86 EJ861 EJ862 EJ863  
 GB41 JN06 JN10 JN18B  
 5C058 AA06 BA08 DA01

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

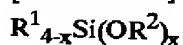
---

[Claim(s)]

[Claim 1]An acid-resisting film having the low refractive index layer which made paint and harden a coating fluid composition containing alkoxysilane expressed with a following general formula (1), or its hydrolysis partial condensate, and was formed on a base material.

A general formula (1)

[Formula 1]



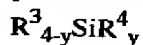
The inside of a formula and  $R^1$  express at least one sort chosen from the group which consists of an alkyl group, an aryl group, an alkenyl group, and an alkynyl group,  $R^2$  expresses the alkyl group replaced by the substituent which has an ethylenic unsaturation group which can polymerize, and x expresses the integer of 1-4.

[Claim 2]The acid-resisting film according to claim 1, wherein  $R^2$  in said general formula (1) has a fluorine atom as a substituent.

[Claim 3]The acid-resisting film according to claim 1 or 2, wherein said coating fluid composition contains hydrolysis partial condensate of at least one sort of organosilanes expressed with a following general formula (2).

a general formula (2)

[Formula 2]



$R^3$  expresses among a formula at least one sort chosen from the group which consists of an alkyl group, an aryl group, an alkenyl group, and an alkynyl group,  $R^4$  expresses the alkoxy group, acyloxy group, or halogen atom which does not contain the ethylenic unsaturation group which can polymerize, and y expresses the integer of 1-4.

[Claim 4]The acid-resisting film according to claim 3, wherein at least one sort of an

organosilane expressed with said general formula (2) has a perfluoroalkyl group as a substituent.

[Claim 5]An acid-resisting film given in any 1 paragraph of claims 1-4, wherein said coating fluid composition contains at least one sort of a fluorine-containing compound which has an ethylenic unsaturation group in which at least one polymerization is possible in addition to a compound expressed with said general formula (1) or (2).

[Claim 6]A manufacturing method of an acid-resisting film painting and stiffening a coating fluid composition containing alkoxysilane expressed with a following general formula (1), or its hydrolysis partial condensate, and forming a low refractive index layer on a base material.

A general formula (1)

[Formula 3]



The inside of a formula and  $\text{R}^1$  express at least one sort chosen from the group which consists of an alkyl group, an aryl group, an alkenyl group, and an alkynyl group,  $\text{R}^2$  expresses the alkyl group replaced by the substituent which has an ethylenic unsaturation group which can polymerize, and x expresses the integer of 1-4.

[Claim 7]A display having arranged an acid-resisting film of a statement in any 1 paragraph of claims 1-5.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the polarizing plate and display (especially liquid crystal display) which used an acid-resisting film and it.

[0002]

[Description of the Prior Art]In a cathode-ray tube display (CRT) and an image display device like a plasma display panel (PDP) or a liquid crystal display (LCD) generally an acid-resisting film, In order to prevent reflected [ the contrast drop by reflection of outdoor daylight or an image ], it is arranged in the outermost surface of a display so that the principle of optical interference may be used and reflectance may be reduced. Such an acid-resisting film is producible by forming the low refractive index layer of thickness suitable on a high refractive index layer. As a low-refractive-index raw material, a raw material with a refractive index low as much as possible is desired from a viewpoint of acid-resisting performance, and since it is simultaneously used for the outermost surface of a display, high abrasion-proof nature is required. From a viewpoint of productivity, the raw material which can be applied wet is preferred.

[0003]Formation of the polysiloxane coat which used what is called a sol gel reaction conventionally to these demands has been considered widely. For example, the art which applies to the plastics base material surface the constituent which contains the hydrolysis partial condensate of a fluorine-containing alkoxy silane compound in JP,6-98703,B, JP,63-21601,A, and JP,2000-121803,A and to which reduction of the catoptric light is carried out is indicated. Although the refractive index could form the coat which was low excellent in intensity by fully drying and making it harden in such art, dry hardening took time and there was a problem in productivity.

[0004]As art which forms an antireflection film low refractive index layer, it is indicated to JP,2000-275403,A by performing simultaneously the polymerization of the vinyl monomer which has an ethylenic unsaturation group which can polymerize, and the sol gel reaction of the organosilane which has a polymerization nature vinyl group.

[0005] There is an essential problem of cure shrinkage in the conventional sol gel reaction. Antireflection film low refractive index layer (with about ten thin film (around 100 nm), it is possible that that the crack by cure shrinkage, etc. become a problem causes adhesion reduction to a substrate although it is small, and it has become the factor that hardening takes time further.)

[0006] As another problem in the siloxane coat formed of a sol gel reaction, the point that it is scarce is mentioned to alkali tolerance. In the antireflection film, it often becomes a problem in the attachment process to a deflection plate top. Although it improved by composite with fluorine-containing organic polymer, the device which cannot necessarily form a silica matrix and a uniform hybrid and took the interaction with a silica matrix, etc. into consideration was required.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]. The technical problem of this invention has it come to form the polysiloxane coat of the low refractive index whose productivity is good and which is excellent in the adhesion to intensity and a substrate by wet spreading on a base material. It is in providing the acid-resisting film which has cheap and sufficient acid-resisting performance and abrasion-proof nature, and is in providing the acid-resisting film which is further excellent in alkali treatment tolerance. It is in providing the display which has arranged the acid-resisting film.

[0008]

[Means for Solving the Problem] A technical problem of this invention was attained by means shown in the following (1) - (7) paragraphs.

(1) An acid-resisting film having the low refractive index layer which made paint and harden a coating fluid composition containing alkoxysilane expressed with a following general formula (1), or its hydrolysis partial condensate, and was formed on a base material.

General formula (1)

[0009]

[Formula 4]



[0010] The inside of a formula and  $R^1$  express at least one sort chosen from the group which consists of an alkyl group, an aryl group, an alkenyl group, and an alkynyl group,  $R^2$  expresses the alkyl group replaced by the substituent which has an ethylenic unsaturation group which can polymerize, and x expresses the integer of 1-4.

(2) An acid-resisting film given in (1) paragraph, wherein  $R^2$  in said general formula (1) has a fluorine atom as a substituent.

(3) (1), wherein said coating fluid composition contains the hydrolysis partial condensate of at least one sort of organosilanes expressed with a following general formula (2), or an acid-resisting film given in (2) paragraphs.



General formula (2)

[0011]

[Formula 5]



[0012]  $R^3$  expresses among a formula at least one sort chosen from the group which consists of an alkyl group, an aryl group, an alkenyl group, and an alkynyl group,  $R^4$  expresses the alkoxy group, acyloxy group, or halogen atom which does not contain the ethylenic unsaturation group which can polymerize, and  $y$  expresses the integer of 1-4.

(4) An acid-resisting film given in (3) paragraphs, wherein at least one sort of an organosilane expressed with said general formula (2) has a perfluoroalkyl group as a substituent.

(5) An acid-resisting film given in any 1 paragraph of (1) - (4), wherein said coating fluid composition contains at least one sort of a fluorine-containing compound which has an ethylenic unsaturation group in which at least one polymerization is possible in addition to the compound expressed with said general formula (1) or (2).

(6) A manufacturing method of the acid-resisting film painting and stiffening the coating fluid composition containing the alkoxysilane expressed with said general formula (1), or its hydrolysis partial condensate, and forming a low refractive index layer on a base material.

(7) Display having arranged an acid-resisting film of a statement in any 1 paragraph of (1) - (5).

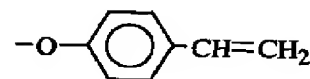
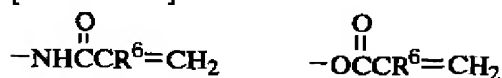
[0013]

[Embodiment of the Invention] The compound expressed with the general formula (1) used by this invention is explained. the inside of a general formula (1), and  $R^1$  -- an alkyl group (desirable -- the alkyl group which is not replaced [ the substitution of the carbon numbers 1-20, or ].) For example, a methyl group, an ethyl group, gamma \*\*AKURI roil oxypropyl group, gamma \*\*GURISHIDOKI Cipro pill group, gamma \*\*AMINO propyl group, a 3,3,3-trifluoropropyl group, a tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydro octyl group, etc., an aryl group (desirable -- the aryl group which is not replaced [ the substitution of the carbon numbers 6-20, or ].) for example, alkenyl groups (desirable -- the alkynyl group of the carbon numbers 2-20.), such as a phenyl group and p \*\*KURORO phenyl group For example, a vinyl group, an allyl group, a prenyl group, etc. express the substituent chosen from an alkynyl group (preferably the alkynyl group of the carbon numbers 2-20, for example, ethynyl, a propargyl group), are alkyl groups preferably, and are fluorine-containing alkyl groups especially preferably.

[0014]  $R^2$  expresses the alkyl group replaced by the substituent which has an ethylenic unsaturation group which can polymerize. As a substituent which has an ethylenic unsaturation group which can polymerize, the basis expressed with  $-L-R^5$  is preferred.  $L$  is the straight chain or branching alkylene group which may be replaced with the fluorine atom

here, and  $R^5$  is a following formula. : [0015]

[Formula 6]



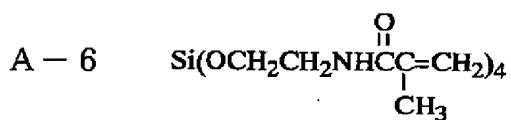
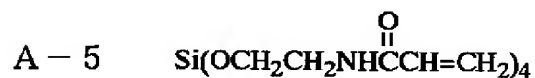
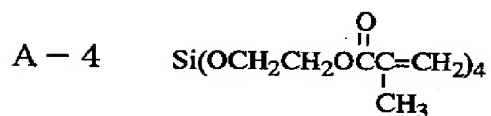
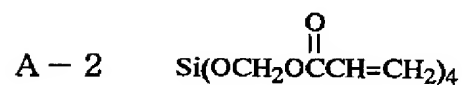
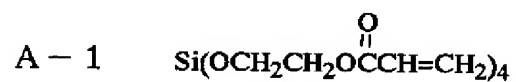
[0016] Either of ( $R^6$  in a formula expresses a hydrogen atom or methyl) is expressed. The alkyl group of the carbon numbers 1-20 specifically replaced as  $R^2$  by the substituent which has an acrylyl group, a methacryloyl group, or a styryl group. for example, 2-acryloyloxyethyl group and 3-acryloyloxypropyl group. 2-methacryloyloxy-ethyl group, 2-acryloyl aminoethyl group, A 2-methacryloyl aminoethyl group, 2-styryl oxyethyl group, A 4-acryloyloxy 2,2,3,3-tetrafluoro butyl group, A 4-methacryloyloxy 2,2,3,3-tetrafluoro butyl group, A 5-acryloyloxy 2,2,3,3,4,4-hexafluoro pentyl group etc. are alkyl groups preferably replaced desirable especially by the basis chosen from an acryloyloxy group, a methacryloyloxy group, an acryloylamino group, and a methacryloyl amino group. Especially the thing for which this alkyl group furthermore has a fluorine atom as a substituent is preferred.

[0017]  $x$  expresses an integer of 1-4, is 3 or 4 preferably, and is a case of 4 especially preferably.

[0018] Although an example of a compound expressed with a general formula (1) used for this invention below is shown, this invention is not limited to these.

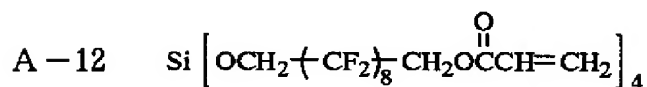
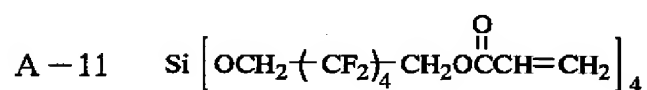
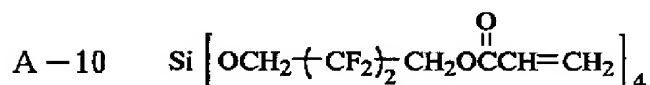
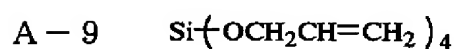
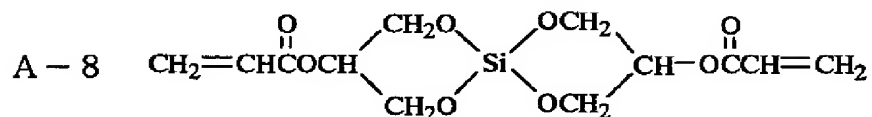
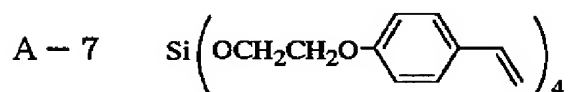
[0019]

[Formula 7]



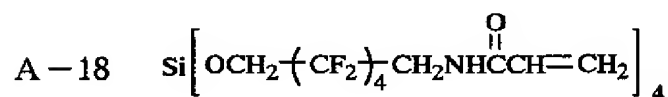
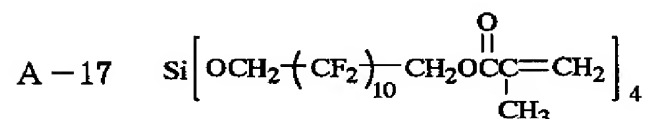
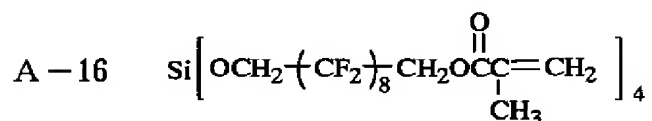
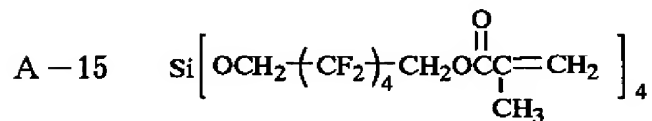
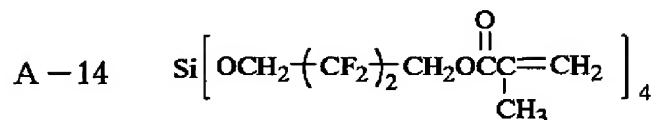
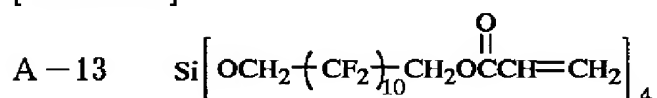
[0020]

[Formula 8]



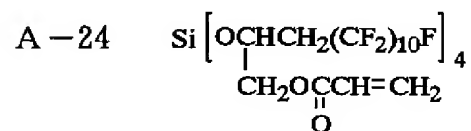
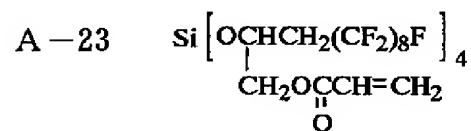
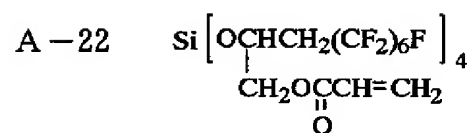
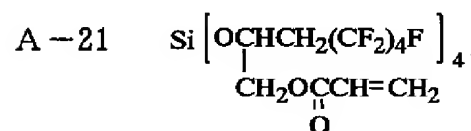
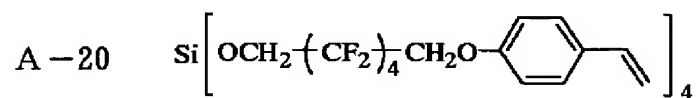
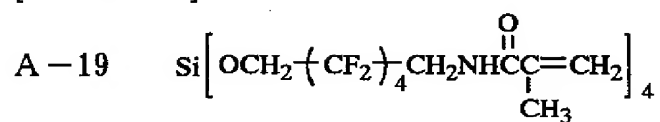
[0021]

[Formula 9]



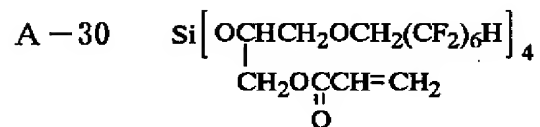
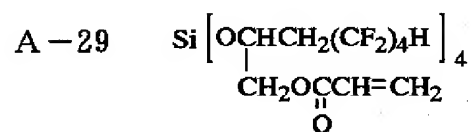
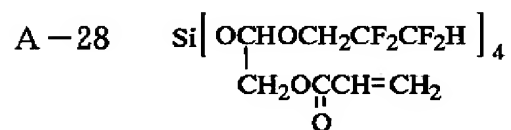
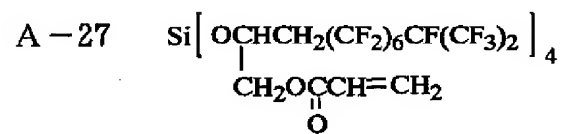
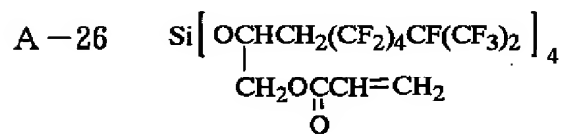
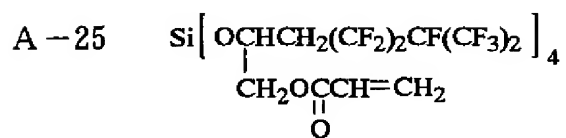
[0022]

[Formula 10]



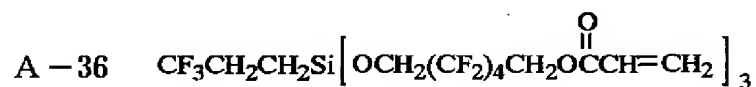
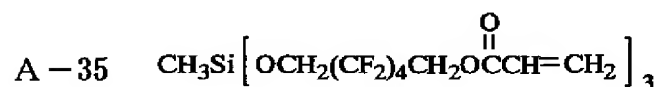
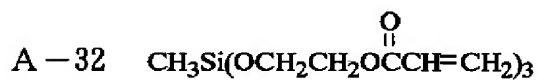
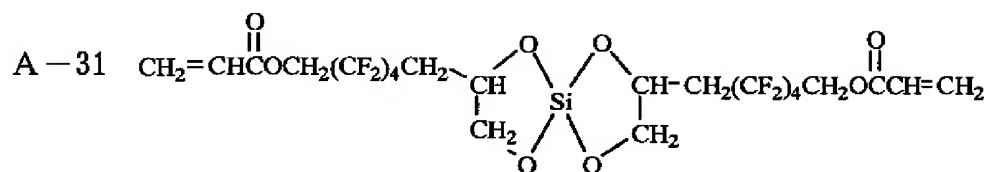
[0023]

[Formula 11]



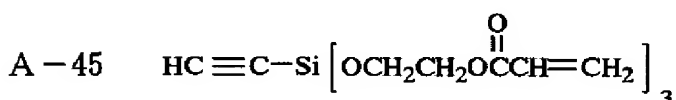
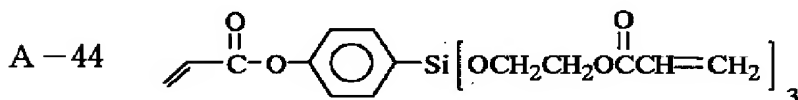
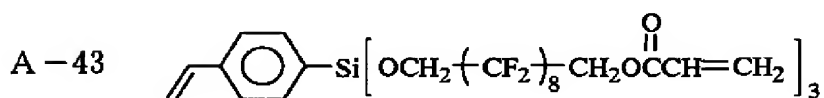
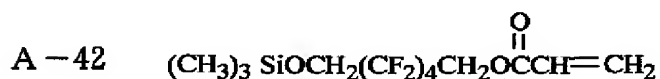
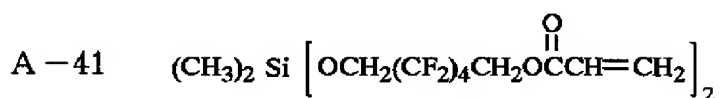
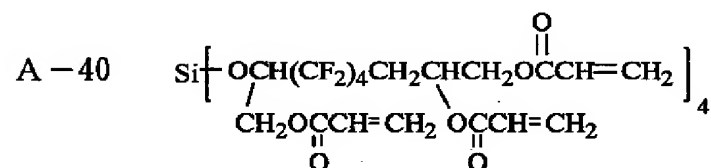
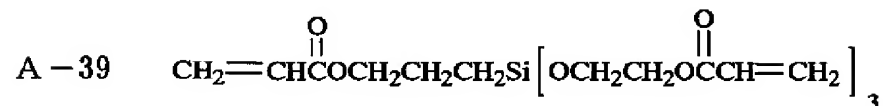
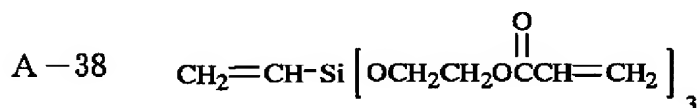
[0024]

[Formula 12]



[0025]

[Formula 13]



[0026] These compounds to Macromolecules, 24, and the technique indicated to 5481-5483 (1991) \*\*\*\*\*, It is compoundable under amine existence by the method of making alkoxysilane, such as a method of making polymerization nature group content alcohol reacting to chlorosilane, or a tetramethoxy silane, and polymerization nature group content alcohol living together, and performing alcoholic exchange etc. The compound used for this invention is indicated to JP,5-86308,A, 10-245247, etc. In the coating fluid composition containing the alkoxysilane expressed with a general formula (1), the inorganic cross linked polymer formed of a siloxane bond and the organic cross linked polymer formed by the polymerization of an ethylenic unsaturation group are considered to form the structure which intruded mutually.

[0027] Although a compound expressed with a general formula (1) or its hydrolysis partial condensate is contained as an essential ingredient in a low refractive index layer coating fluid composition in an acid-resisting film of this invention, Hydrolysis partial condensate of an organosilane expressed with said general formula (2) in order to adjust a refractive index



or film strength may be made to contain.

[0028]it sets to a general formula (2) --  $R^3$  -- an alkyl group (desirable -- an alkyl group which is not replaced [ substitution of the carbon numbers 1-20, or ].) For example, a methyl group, an ethyl group, gamma \*\*GURISHIDOKI Cipro pill group, gamma \*\*AMINO propyl group, A 3,3,3-trifluoropropyl group, the tridecafluoro- 1,1,2,2, - tetrahydro octyl group, etc., an aryl group (desirable -- an aryl group which is not replaced [ substitution of the carbon numbers 6-20, or ].) for example, alkenyl groups (desirable -- an alkynyl group of the carbon numbers 2-20.), such as a phenyl group and p \*\*KURORO phenyl group For example, a vinyl group, an allyl group, a prenyl group, etc. express a substituent chosen from alkynyl groups (preferably an alkynyl group of the carbon numbers 2-20, for example, ethynyl, a propargyl group, etc.), and are an alkyl group or an alkenyl group preferably.

[0029]an alkoxy group (desirable -- an alkoxy group of the 1st class of the carbon numbers 1-10.) which does not contain an ethylenic unsaturation group with which  $R^4$  can polymerize in a general formula (2) For example, a methoxy group, an ethoxy basis, n \*\*PUROPOKISHI group, n-butoxy group, etc., Acyloxy groups (preferably an acyloxy group of the carbon numbers 1-20, for example, a formyloxy group, an acetyloxy group, a trifluoro acetyloxy group, a benzoyloxy group, etc.) or halogen atoms (for example, F, Cl, Br, I, etc.) are expressed, and it is an alkoxy group preferably. In a general formula (2), y expresses an integer of 1-4 and is an integer of 2-4 preferably.

[0030]As an example of an organosilane expressed with a general formula (2), As  $y = 4$ , as  $y = 3$ , a tetramethoxy silane, a tetraethoxysilane, tetra isopropoxysilane, tetra-n-butoxysilane, etc., Methyl trimethoxysilane, methyl triethoxysilane, ethyltrimethoxysilane, Vinyltrimethoxysilane, vinyltriethoxysilane, phenyltrimethoxysilane, Phenyltriethoxysilane,  $CF_3CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ ,  $CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ , Gamma-glycidoxypropyltrimethoxysilane, gamma-glycidoxy propyltriethoxysilane, gamma-aminopropyl trimethoxysilane, gamma-trimethoxysilylpropyl isocyanate, As  $y = 2$ , gamma-mercapto propyltrimethoxysilane, gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane, gamma-acryloxyprophytrimethoxysilane, etc., Dimethyldimethoxysilane, dimethyl diethoxysilane, gamma-glycidoxy propyl methyldimethoxysilane, Although trimethylmethoxysilane etc. are mentioned as  $y = 1$ , such as gamma-aminopropyl methyl triethoxysilane, gamma-mercaptpropylmethyl dimethoxysilane, and gamma-methacryloxypropylmethyldimethoxysilane, this invention is not limited to these.

[0031]A compound expressed with the above-mentioned general formula (2) may be used independently, and may be used combining plurality. It is a gestalt which uses preferably what mixed trialkoxysilane or a dialkoxy silane for a tetra alkoxysilane independent or tetra alkoxysilane. In order it is preferred that at least one sort of a compound expressed with a general formula (2) has a perfluoroalkyl group as a substituent and to lower especially a refractive index of a coat, It is preferred to use trialkoxysilane which has a perfluoroalkyl group as a substituent, or a dialkoxy silane.

[0032]A hydrolysis condensation reaction of an organosilane expressed with a compound and a general formula (2) which are expressed with a general formula (1) can be performed also in a non-solvent or a solvent. As a solvent, an organic solvent's is preferred and Acetone, methyl ethyl ketone, Methyl isobutyl ketone, ethyl acetate, butyl acetate, methanol, ethanol, isopropyl alcohol, butanol, toluene, xylene, a tetrahydrofuran, 1,4-dioxane, etc. can be mentioned.

[0033]As for this hydrolysis condensation reaction, it is preferred to be carried out under catalyst existence. As a catalyst, inorganic acid, such as chloride, sulfuric acid, and nitric acid, oxalic acid, acetic acid, Organic acid, such as formic acid, methanesulfonic acid, and toluenesulfonic acid, sodium hydroxide, Inorganic bases, such as a potassium hydrate and ammonia, triethylamine, Metal alkoxides, such as organic bases, such as pyridine and tetramethylethylenediamine, triisopropoxy aluminum, and tetra butoxyzirconium, and said metal alkoxides. Fluorinated compounds, such as metal chelate compound, such as ethyl acetoacetate and an acetylacetone, sodium fluoride, and potassium fluoride, etc. are mentioned.

[0034]To 1 mol of alkoxy groups, a hydrolysis condensation reaction adds 0.5-1.0 mol of water, and it is 25-100 \*\* under existence of the above-mentioned solvent and a catalyst, and it is usually preferably performed by agitating 0.3-2.0 mol. an addition of a catalyst receives an alkoxy group -- 0.01-10-mol % -- it is 0.1-5-mol % preferably. As for a reaction condition, being suitably adjusted with the reactivity of an organosilane is preferred.

[0035]On the other hand, when organic acid, such as carboxylic acid, is used, a hydrolysis reaction can be performed even if it does not add water separately, in order for a condensation reaction (esterification reaction) with alcohol added as alcohol generated by a reaction with alkoxysilane or a solvent to generate water in a system.

[0036]As an addition in a case of adding hydrolysis partial condensate of alkoxysilane expressed with the above-mentioned general formula (2) in low refractive index layer coating liquid used for this invention, It converts with solid content mass at the time of assuming that a compound expressed with a general formula (2) carried out dehydration condensation thoroughly, It is preferred that they are 0.05 to 10 times as many ranges to alkoxysilane of a general formula (1), it is more preferred that they are 0.1 to 10 times as many ranges, it is still more preferred that they are 0.1 to 5 times as many ranges, and it is preferred that they are especially 0.5 to 5 times as many ranges.

[0037]From a viewpoint which gives the purpose and alkali treatment tolerance which lower a refractive index of a low refractive index layer in an acid-resisting film of this invention. It is preferred to add a fluorine-containing compound which has an ethylenic unsaturation group in which at least one polymerization is possible in addition to a compound shown in a low refractive index layer coating fluid composition by said general formula (1) or a general formula (2).

[0038]What was mentioned by explanation of  $R^2$  in a general formula (1) in this fluorine-containing compound as an ethylenic unsaturation group which can polymerize is applied

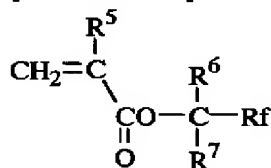
as it is. From a refractive index and a reactant viewpoint, as a desirable compound, it is a fluorine-containing acrylate compound and a methacrylate compound, and is fluorine-containing acrylate and a methacrylate compound of many organic functions especially preferably.

[0039]A desirable gestalt of these fluorine-containing compounds is expressed with the following general formula (3) and (4).

General formula (3)

[0040]

[Formula 14]



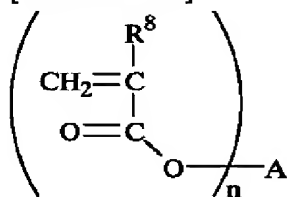
[0041]In a general formula (3),  $\text{R}^5$  expresses the alkyl group or halogen atom of a hydrogen atom and the carbon numbers 1 thru/or 3.  $\text{Rf}$  expresses completeness or the alkyl group by which partial fluorination was carried out, an alkenyl group, heterocycle, or an aryl group.

$\text{R}^6$  and  $\text{R}^7$  express the basis independently defined by a hydrogen atom, an alkyl group, an alkenyl group, heterocycle, an aryl group, or above-mentioned  $\text{Rf}$ , respectively.  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$ , and  $\text{Rf}$  may have substituents other than a fluorine atom, respectively.  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$ , and two bases or more with arbitrary  $\text{Rf}$  may combine with each other, and may form a ring structure.

General formula (4)

[0042]

[Formula 15]

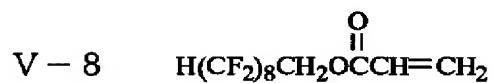
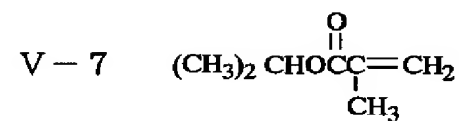
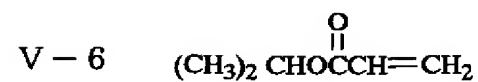
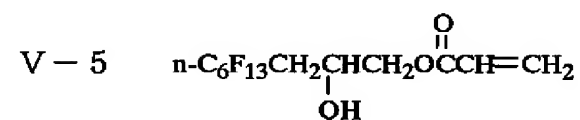
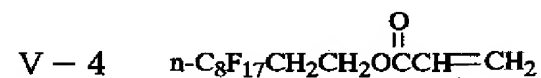
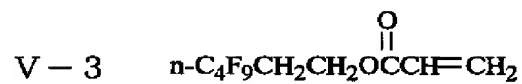
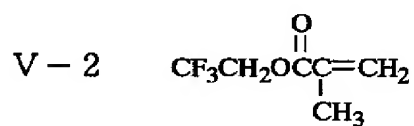
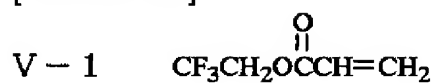


[0043]In a general formula (4),  $\text{R}^8$  expresses the alkyl group or halogen atom of a hydrogen atom and the carbon numbers 1 thru/or 3,  $n$  expresses the integer of 2 thru/or 8, and  $\text{A}$  expresses completeness or the  $n$ -valent organic group by which partial fluorination was carried out. These compounds For example, JP,8-48935,A, 10-182558, 10-182585, 10-182745, 10-279529, Various examples are indicated to 10-279530, 10-279531, 11-1633, 11-2702, 11-211901, 11-60637, 11-352306, etc., and these can also be used.

[0044]Although the example of a fluorine-containing compound of having an ethylenic unsaturation group in which a useful polymerization is possible in this invention is illustrated below, this invention is not limited to these.

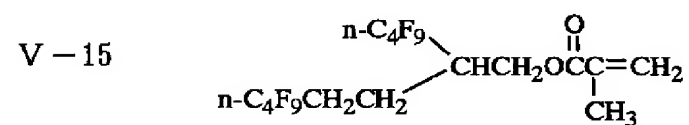
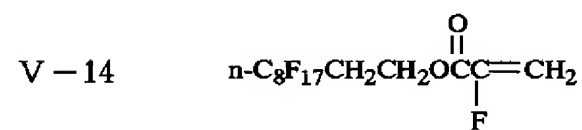
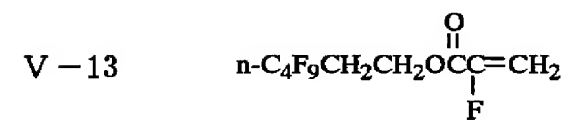
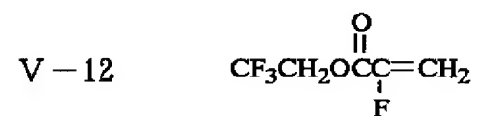
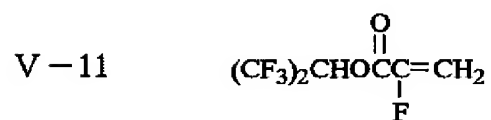
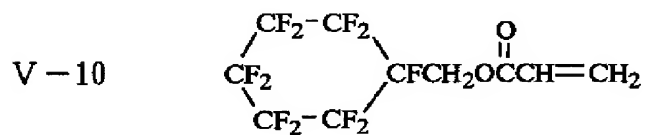
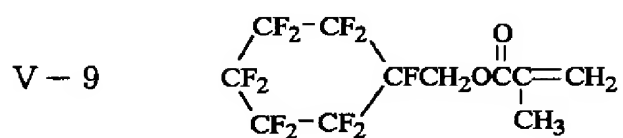
[0045]

[Formula 16]



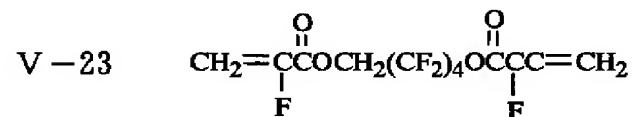
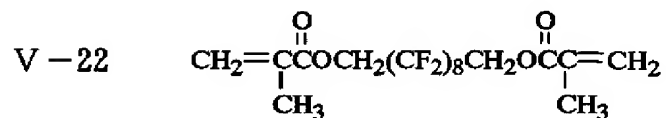
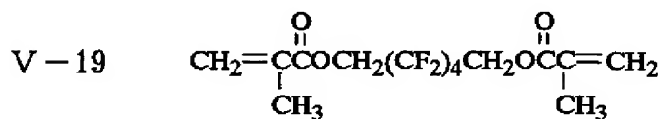
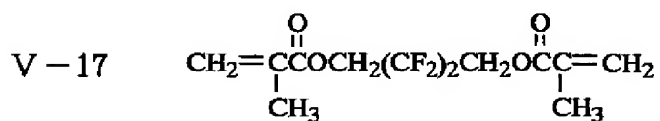
[0046]

[Formula 17]



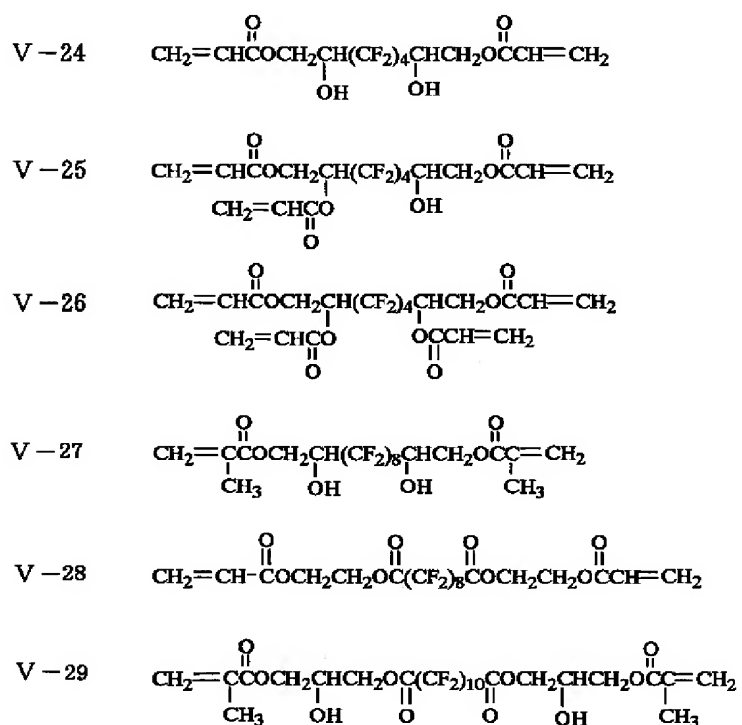
[0047]

[Formula 18]



[0048]

[Formula 19]



[0049]In this invention, the addition of the above-mentioned fluorine-containing compound is made into mass to the compound expressed with a general formula (1), and it is 0.1 to 5 times as many ranges that they are 0.05 to 20 times as many ranges desirable especially preferably.

[0050]In order to promote a polymerization of an ethylenic unsaturation group, a radical polymerization initiator is added by low refractive index layer coating liquid used for this invention. Any gestalt is possible although a radical is generated by operation of a thing which generates a radical by operation of heat as a radical polymerization initiator, or light.

[0051]As a compound which starts a radical polymerization by operation of heat, organicity or an inorganic peroxide, organic azo, a diazo compound, etc. can be used. As organic peroxide, specifically as benzoyl peroxide, hyperoxidation halogen benzoyl, lauroyl peroxide, acetyl peroxide, hyperoxidation dibutyl, cumene hydroperoxide, butylhydroperoxide, and an inorganic peroxide, Hydrogen peroxide, ammonium persulfate, potassium persulfate, etc. as an azo compound 2-azo- bis-isobutyronitrile, 2-azo-bis-propionitrile, 2-azo- bis-cyclohexanedinitrile, etc. can mention diazoaminobenzene, p-nitrobenzene diazonium, etc. as a diazo compound.

[0052]For an example of a compound which starts a radical polymerization by operation of light. Acetophenones, benzoin, benzophenones, and phosphine oxide. There are ketals, anthraquinone, thioxan tons, an azo compound, peroxides, 2,3-dialkyl dione compounds, disulfide compounds, fluoro amine compounds, and aromatic sulfonium. For an example of acetophenones, a 2,2-diethoxyacetophenone, p-dimethylacetophenone, 1-hydroxydimethylphenyl ketone, 1-hydroxycyclohexylphenyl ketone, 2-methyl-4-methylthio 2-morpholino propiophenone, and 2-benzyl-2-dimethylamino 1-(4-morpholinophenyl)-

Butanone is contained. Benzoin benzenesulfonic acid ester, benzoin toluenesulfonic acid ester, benzoin methyl ether, benzoin ethyl ether, and benzoin iso-propyl ether are contained in an example of benzoin. Benzophenone, 2,4-dichlorobenzophenone, 4,4-dichlorobenzophenone, and p-chlorobenzophenone are contained in an example of benzophenones. 2, 4, and 6-methylbenzoyl diphenylphosphine oxide is contained in an example of phosphine oxide. It can use together with these optical radical polymerization initiators, and sensitizing dye can also be used preferably.

[0053]Although what is necessary is just the quantity which a polymerization of a carbon-carbon double bond starts as an addition of a compound which starts a radical polymerization by operation of the heat or light, generally, 0.1 to 15% is preferred to low refractive index layer coating liquid total solids, and it is 0.5 to 5% more preferably.

[0054]In order to accelerate a sol gel reaction to low refractive index layer coating liquid used for this invention on the other hand, compounds which carry out hardening-accelerator generating, such as acid or a base, may be added by operation of a thing described above as a curing catalyst in a sol gel reaction of an organosilane of a general formula (2), or light. As a compound which generates acid by operation of light, various examples are indicated, for example to "organic materials for imaging" p187 - 198, JP,10-282644,A, etc., and these publicly known compounds can be used. [ for organic electronics material study groups (the \*\*\*\* exudation version) ] Specifically  $\text{RSO}_3^-$  (R expresses an alkyl group and an aryl group),  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ , Diazonium salt which makes  $\text{BF}_4^-$  etc. counterion, Ammonium salt, phosphonium salt, iodonium salt, sulfonium salt, Organic halogenated compounds which various onium salt, such as a seleno NIUMU salt and arsonium salt, and a trihalomethyl group replaced, such as an oxadiazole derivative and S-triazine derivative, o-nitrobenzyl ester of organic acid, benzoin ester, imino ester, a disulfon compound, etc. are mentioned -- desirable -- onium salt -- they are sulfonium salt and iodonium salts especially preferably. A compound which generates a base in an operation of light can also use a publicly known thing, and can specifically mention nitrobenzyl carbamates and dinitrobenzyl carbamates.

[0055]It is preferred to use a compound which generates acid by operation of light especially in this invention, and especially a thing for which a compound which generates a radical is added is preferred at the same time it generates acid by operation of light. Sulfonic acid benzoin ester etc. can be mentioned as such a compound. By operation of such lights, it can use together with a compound which generates acid or a base, and sensitizing dye can also be used preferably. As an addition of a compound which promotes a sol gel reaction by operation of light used for this invention, 0.1 to 15% is preferred to low refractive index layer coating liquid total solids, and it is 0.5 to 5% more preferably.

[0056]A dehydrator may be used for low refractive index layer coating liquid in order to promote hardening furthermore. As a dehydrator, carboxylic acid ortho ester (alt.methyl formate, ethyl orthoformate, alt.methyl acetate, etc.) or acid anhydrides (acetic anhydride



etc.) can be mentioned, for example.

[0057]To low-refractive-index coating liquid used for this invention, colloidal silica may be further added for improvement of film strength or spreading nature. As such colloidal silica, although a 5-50-nm thing is used, preferably, particle diameter is a 5-30-nm thing, and is a thing with a particle diameter of 8-20 nm especially preferably. Such colloidal silica can be adjusted to a technique given in I.M.Thomas work, Appl.Opt.25-1481 (1986), etc. hydrolysis and by carrying out a polycondensation using a catalyst of an ammonia solution etc. by using \*\*\*\*\* and tetra alkoxysilane as a raw material, for example. In a commercial thing, SNOWTEX IPA-ST by Nissan Chemical Industries, Ltd., MIBK-ST, and AEROSIL300 made from Japanese Aerosil, the AEROSIL130, the AEROSIL50 (all are trade names), etc. can also be used.

[0058]an addition of colloidal silica is the range of 5 - 95 mass % of total solids after coat hardening -- desirable -- ten to 70 mass % -- it is a case of 20 - 60 mass % especially preferably. It may add from the hydrolysis / dehydration condensation process of a compound (sol morphosis) expressed with a general formula (1), or colloidal silica may be directly mixed to coating liquid after sol formation.

[0059]In addition, to low refractive index layer coating liquid in this invention, additive agents, such as various silane coupling agents, a surface-active agent, a thickener, and a leveling agent, may be added suitably if needed.

[0060]In the above-mentioned constituent, it dissolves or distributes and low refractive index layer coating liquid in this invention is produced by suitable solvent. As a solvent, without the above-mentioned constituent forming a precipitate, if it dissolves or distributes uniformly, there is no restriction in particular and two or more kinds of solvents can also be used together. As a desirable example, ketone (acetone, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, etc.). ester species (ethyl acetate, butyl acetate, etc.) and ether (a tetrahydrofuran.) 1,4-dioxane etc. can mention alcohols, aromatic hydrocarbon (methanol, ethanol, isopropyl alcohol, butanol, ethylene glycol, etc.) (toluene, xylene, etc.), water, etc. Especially as concentration of a compound expressed with a general formula (1) in coating liquid, although it does not restrict, 0.1 - 50 mass % is preferred, 0.5 - 30 mass % is more preferred, and especially 1 - 20 mass % is preferred.

[0061]An acid-resisting film of this invention is produced by carrying out spreading postcure of said low refractive index layer coating fluid composition on a base material. As a coating method, a dip coating method, the air knife coat method, the curtain coat method, the roller coat method, the wire bar coat method, the gravure coating method, an extrusion die coating method (U.S. Pat. No. 2681294 item specification), etc. are mentioned. Under the present circumstances, it may apply simultaneously with other layers (a high refractive index layer, a medium refractive index layer, etc.) on a base material. About a method of simultaneous spreading, each specification (a U.S. Pat. No. 2761791 item, said 2941898 No., said 3508947 No., and the 3526528 No.) and Yuji Harasaki work, coating engineering, 253 pages, and Asakura Publishing (1973) have a statement.

[0062]Hardening of a low refractive index layer is performed by heating for 1 minute - about 100 hours at desiccation at ordinary temperature, or temperature of about 30-200 °C. When a low refractive index layer contains a compound which emits a hardening accelerator by operation of light, hardening is performed using a high-pressure mercury lamp etc. by irradiating with a hardening accelerator or light corresponding to an absorption wavelength of sensitizing dye. Under the present circumstances, heating of 1 minute - about 10 hours may be performed at temperature of about 30-200 °C after an optical exposure.

[0063]Low refractive index layer (1) which is an acid-resisting film of this invention painted a constituent by an above-mentioned method, and was formed High refractive index layer (2) which has a refractive index higher than it It is preferred for it to be formed upwards and to comprise a layer more than two-layer. As for a refractive index of a low refractive index layer, 1.45 or less are preferred, and 1.40 especially or less are preferred. As for a refractive index of a high refractive index layer, 1.57 or more are preferred, 1.57-2.5 are more preferred, and 1.65-especially 2.5 are preferred. It is preferred a base material and that these layers are preferably painted on a bright film.

[0064]low refractive index layer (1) which is painted a constituent and was formed by an above-mentioned method in an acid-resisting film of this invention. High refractive index layer (2) which has a refractive index higher than it It is formed upwards, high refractive index layer (2) adjoining -- low refractive index layer (1) Medium refractive index layer (3) which shows a middle refractive index of a layer (1) and a layer (2) to an opposite hand. Furthermore, it is a layer (4) (base material under coat etc.) between a medium refractive index layer and a base material (preferably bright film). Especially a gestalt that comprises four formed layers is preferred. 1.7 or more are preferred as a refractive index of a high refractive index layer (2) which adjoins a low refractive index layer (1), 1.7-2.5 are more preferred, and 1.75-especially 2.5 are preferred.

[0065]Thickness of each layer is a layer (1). 50-200 nm and layer (2) 50-200 nm, Layer (3) 50-200 nm and layer (4) 1 micrometer - 100 micrometers are preferred, Layers (1) are 60-150 nm and a layer (2) preferably. 50-150 nm, Layer (3) 60-150 nm and layer (4) It is a layer (1) especially preferably 5-20 micrometers. 60-120 nm and layer (2) 50-100 nm and layer (3) 60-120 nm and layer (4) It is 5-10 micrometers. Layer (4) It is preferred that a refractive index is 1.60 or less, and it is a layer (3). Layer (2) Layer (4) A middle refractive index is preferred.

[0066]An example of representation of an acid-resisting film of this invention is shown in drawing 1. The high refractive index layer 12 is formed on the bright film (base material) 13, and the low refractive index layer 11 is further formed on the high refractive index layer 12. An increase in a number of layers which constitutes an acid-resisting film expands the wavelength range of light which can usually apply an acid-resisting film. This is based on a formation principle of the conventional multilayer film which uses metallic compounds.

[0067]Conditions (1) of the following [ low refractive index layer / 11 / the high refractive index layer 12 and ] in an acid-resisting film which has the above-mentioned bilayer

respectively And (2) Generally it is satisfied.

$m\lambda/4 \times 0.7 < n_1 d_1 < m\lambda/4 \times 1.3$  (1)  $n\lambda/4 \times 0.7 < n_2 d_2 < n\lambda/4 \times 1.3$  In the (2) above-mentioned types, m expresses a positive integer (generally 1, 2, or 3), and  $n_1$  expresses a refractive index of a high refractive index layer,  $d_1$  expresses thickness (nm) of a high refractive index layer, n expresses positive odd number (generally 1), and  $n_2$  expresses a refractive index of a low refractive index layer, and  $d_2$  expresses thickness (nm) of a low refractive index layer. refractive-index  $n_1$  of a high refractive index layer -- general -- a bright film -- at least 0.05 -- high -- and refractive-index  $n_2$  of a low refractive index layer -- general -- a refractive index of a high refractive index layer -- at least 0.1 -- low -- and a bright film -- at least 0.05 -- it is low. Generally refractive-index  $n_1$  of a high refractive index layer is in the range of 1.57-2.5. The above-mentioned conditions (1) And (2) It is the conditions well known from the former, for example, is indicated to JP,59-50401,A.

[0068]Other examples of representation of an acid-resisting film of this invention are shown in drawing 2. The undercoat 24 and the medium refractive index layer 23 are formed on the bright film (base material) 25, the high refractive index layer 22 is formed on the inside refraction layer 23, and the low refractive index layer 21 is further formed on the high refractive index layer 22. A refractive index of the rate 23 of an inside refraction layer has a value between the high refractive index layer 22 and the undercoat 24. As for an acid-resisting film of drawing 2, a wavelength area of an applicable light spreads out as compared with an acid-resisting film of drawing 1.

[0069]In the case of an acid-resisting film which has three layers, inside, quantity, and a low refractive index layer are the following conditions (3), respectively. - (5) Generally it is satisfied.

$h\lambda/4 \times 0.7 < n_3 d_3 < h\lambda/4 \times 1.3$  (3)  $k\lambda/4 \times 0.7 < n_4 d_4 < k\lambda/4 \times 1.3$  (4)  $j\lambda/4 \times 0.7 < n_5 d_5 < j\lambda/4 \times 1.3$  In the (5) above-mentioned types, h expresses a positive integer (generally 1, 2, or 3), and  $n_3$  expresses a refractive index of a medium refractive index layer,  $d_3$  expresses thickness (nm) of a medium refractive index layer, and k is a positive integer (generally). By  $n_4$  expressing a refractive index of a high refractive index layer,  $d_4$  expresses thickness (nm) of a high refractive index layer, j expresses positive odd number (generally 1), and  $n_5$  expresses [ express / 1, 2, or 3 ] a refractive index of a low refractive index layer, and  $d_5$  expresses thickness (nm) of a low refractive index layer. Generally refractive-index  $n_3$  of a medium refractive index layer is in the range of 1.5-1.7, and, generally refractive-index  $n_4$  of a high refractive index layer is in the range

of 1.7-2.2.

[0070]Generally an acid-resisting film of this invention consists of a base material and a low refractive index layer provided on it. A base material is usually a bright film. as the material which forms a bright film -- a cellulosic (an example and diacetyl cellulose.) Triacetyl cellulose (TAC), cellulose propionate, butyrylcellulose, Acetyl-propionyl cellulose and a nitrocellulose, polyamide, Polycarbonate (an example, a thing given in U.S. Pat. No. 3,023,101), polyester (polyethylene terephthalate and polyethylenenaphthalate.) Polybutylene terephthalate, Polly 1, 4-cyclohexane dimethylene terephthalate, Polyethylene 1,2-diphenoxyethane-4,4'-dicarboxylate and polyester given in JP,48-40414,B, Polystyrene, polyolefine (an example, polyethylene, polypropylene, and polymethylpentene), Polymethylmethacrylate, syndiotactic polystyrene, polysulfone, polyether sulphone, polyether ketone, polyether imide, and a polyoxyethylene can be mentioned. Triacetyl cellulose, polycarbonate, and polyethylene terephthalate are preferred. As for a refractive index of a bright film, 1.40-1.60 are preferred.

[0071]When an acid-resisting film of this invention is a multilayer film, generally a low refractive index layer is used with layer (namely, the aforementioned high refractive index layer, a medium refractive index layer) much more at least that has a refractive index higher than a low refractive index layer. As organic materials for forming a layer which has a refractive index higher than the above-mentioned low refractive index layer, thermoplastics (an example, polystyrene, a polystyrene copolymer, and polycarbonate.) Aromatic rings other than polystyrene, heterocycle, polymer that has an alicyclic annular group, or the polymer; thermosetting resin composition (an example.) which has halogen groups other than fluoride a resin composition; urethane plasticity constituent (an example.) which uses melamine resin, phenol resin, or an epoxy resin as a hardening agent Combination [ of alicyclic or an aromatic isocyanate, and polyol ];, a radical polymerization nature constituent (constituent containing modified resin or a prepolymer which enabled radical hardening by introducing a double bond into the above-mentioned compounds (polymer etc.)), etc. can be mentioned. Material which has film-forming [ high ] is preferred. Inorganic system particles distributed in organic materials can also be used for a layer which has a refractive index higher than the above. As organic materials used above, since inorganic system particles generally have a high refractive index, a thing of a low refractive index can also be used rather than a case where it is used with an organic-materials independent. A vinyl system copolymer which includes acrylic besides organic materials described above as such a material, Various kinds of organic materials which it is [ organic materials ] transparent and make inorganic system particles distribute stably, such as various kinds of hardening agents which make polyester, alkyd resin, a fibrin system polymer, urethane resin, and these harden, and a constituent which has a hardenability functional group, can be mentioned.

[0072]A silicon system compound by which organic substitution was furthermore carried out can be included in this. These silicon system compounds are a compound expressed with a

following general formula, or its hydrolysis product.

$R_m^a R_n^b SiZ_{(4-m-n)}$  ( $R^a$  and  $R^b$  here) Express a hydrocarbon group replaced by alkyl group, alkenyl group, an allyl group or halogen, epoxy, amino \*\* mercapto, methacryloyl one, or cyano, respectively, and Z, Expressing a basis which is chosen from a group which consists of an alkoxyl group, an alkoxy alkoxy group, a halogen atom, and an acyloxy group and which can be hydrolyzed, m and n are 0, 1, or 2 under conditions whose m+n is 1 or 2, respectively.

[0073]As a desirable inorganic compound of inorganic system particles distributed by these, an oxide of metallic elements, such as aluminum, titanium, a zirconium, and antimony, can be mentioned. These compounds are marketed as a colloid dispersing element to inside of the shape of a particle, i.e., powder, water, and/or other solvents. They are used carrying out mixture dispersion of these into the further above-mentioned organic materials or an organic silicon compound.

[0074]As a material which forms a layer which has a refractive index higher than the above, it may distribute to a solvent by film formation nature, or an inorganic system material (a coordinated complex (an example, chelate compound), inorganic polymer which were combined with an example, an alkoxide of various elements, a salt of organic acid, and a ligating property compound) with liquefied itself can be mentioned. As these suitable examples, titaniumtetraethoxide, titanium tetra-i-propoxide, Titanium tetra-n-propoxide, titanium tetra-n-butoxide, Titanium tetra-sec - butoxide, titanium tetra-tert-butoxide, Aluminum NIUMUTORI ethoxide, aluminum tri-i-propoxide, Aluminum tributoxide, anti MONTORI ethoxide, antimony tributoxide, Zirconiumtetraethoxide, zirconium tetra-i-propoxide, Zirconium tetra-n-propoxide, zirconium tetra-n-butoxide, Metal alcoholate compounds, such as zirconium tetra-sec - butoxide and zirconium tetra-tert-butoxide; A diisopropoxy titanium screw (acetylacetonate), A dibutoxy titanium screw (acetylacetonate), a diethoxy titanium screw (acetylacetonate), a screw (acetylacetone zirconium), aluminum acetylacetonate, aluminum di-n-btoxide monoethylacetoacetate, Chelate compound, such as aluminum di-i-propoxydemonomethylacetoacetate and tri-n-butoxidezirconium monoethyl acetoacetate; inorganic polymer etc. which use carbon zirconyl ammonium or a zirconium as the main ingredients further can be mentioned. Although it stated above and also a refractive index is comparatively low, silica gel especially distributed as what can be used together with the above-mentioned compound to various kinds of alkyl silicate or hydrolyzate of those, particle-like silica, especially colloid can also be used.

[0075]It is preferred to process in an acid-resisting film of this invention, so that it may have on the surface an anti glare function (namely, function to prevent a scene of the circumference of a film from scattering incident light on the surface and moving to a membrane surface). For example, an acid-resisting film which has such a function forms detailed unevenness on the surface of a bright film, and is obtained by forming antireflection films (an example, a low refractive index layer, etc.) in the surface. the above -

- conventionally, formation of detailed unevenness is performed by forming in the bright film surface a layer which contains inorganic or organic particles, for example, although which a publicly known method may be used. Particles which have the particle diameter of 50 nm - 2 micrometers may be introduced into low refractive index layer formation coating liquid in quantity of 0.1 - 50 mass %, and unevenness may be formed in the top layer of an acid-resisting film. In an acid-resisting film which comprises two-layer [ of a low refractive index layer and a high refractive index layer ], It is preferred to a high refractive index layer to add particles of resin or an inorganic compound, for example, a silica particle,  $\text{TiO}_2$  particles, bridge construction acrylic particles, bridge construction styrene particles, melamine resin particles, a benzoguanamine resin particle, etc. are preferably used for it. In this case, 1.0-10.0 micrometers of mean particle diameter are preferred, and its 1.5-7.0 micrometers are more preferred. A real ball, an infinite form, and \*\*\*\*\* can also be used as shape of particles. Two or more sorts of different particles may be used together and used. coverage of particles -- desirable --  $10\text{-}1000 \text{ mg} / \text{m}^2$  -- it is  $30 - 100 \text{ mg} / \text{m}^2$  more preferably. It is preferred that a silica particle of larger particle diameter than 1/2 of thickness of a high refractive index layer occupies this 40 to 100% of whole silica particle. Distribution is converted into particle number distribution and particle size distribution considers it, although it can measure by the Coulter counter method, a centrifuge, etc. As for thickness of a high refractive index layer, 1-10 micrometers is preferred, and its 1.2-6 micrometers are more preferred. Generally it has 3 to 30% of haze value like the above with an acid-resisting film which has an anti glare function (that is, anti glare processing was carried out).

[0076]An acid-resisting film (an acid-resisting film which has an anti glare function is preferred) of this invention, It is incorporable into displays (preferably image display device), such as a liquid crystal display (LCD), a plasma display (PDP), an electroluminescence display (ELD), and a cathode-ray tube display (CRT). reflection of incident light is prevented, and visibility boils markedly a display which has such an acid-resisting film, and improves. As a liquid crystal display (LCD) provided with an acid-resisting film of this invention, For example, it consists of a polarizing plate arranged at both sides of a liquid crystal cell which consists of a substrate of a couple which has a transparent electrode, and a nematic liquid crystal enclosed between them, and a liquid crystal cell, and a gestalt which equips the surface of at least one polarizing plate with an acid-resisting film of this invention can be mentioned.

[0077]In this invention, a hard court layer, a moisture-proof prevention layer, an antistatic layer, etc. can also be provided on a bright film as an interlayer. As a hard court layer, material of a silica system can also be used besides polymer of acrylic, a urethane system, and an epoxy system and/or oligomer, and a monomer (an example, ultraviolet curing type resin).

[0078]

[Example]Although it explains still in detail about this invention based on an example below, this invention is not limited to these.

[0079]<preparation of low refractive index layer coating liquid> comparison -- sol -- preparation (formula given in JP,9-208898,A) of the liquid 1

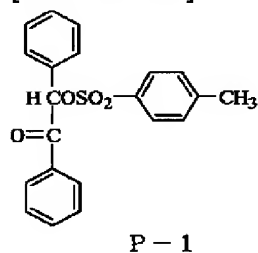
adding 2.35 g of a tetraethoxysilane, and 1.55 g of tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydro octyl-1-triethoxysilane to the solution which dissolved the oxalic acid 2.4g in 15 g of ethanol, and carrying out heating flowing back for 5 hours -- sol -- the liquid 1 was obtained.

comparison -- sol -- 100 g of tetraethoxysilanes to the reactor provided with the preparation agitators of the liquid 2, and a reflux condenser, cooling to a room temperature, after adding the ion exchange water 30g after adding 100 g of trifluoropropyl trimethoxysilane and 50 g of 3-acryloyloxypropyl trimethoxysilane, and 40 g of ethanol and mixing, and making it react at 60 \*\* for 3 hours -- comparison -- sol -- the liquid 2 was obtained.

[0080]By dissolving each ingredient shown in the following table 1 in the mixed solvent of ethanol and methyl ethyl ketone, the low-refractive-index raw material coating liquid and the low-refractive-index raw material coating liquid for comparison which are specified to this invention were produced. The addition of each ingredient in Table 1 expresses the mass part of solid content, APS expresses ammonium persulfate, and TMEDA expresses tetramethylethylenediamine.

[0081]

[Formula 20]



[0082]

[Table 1]

表1

| 低屈折率層<br>塗布液No. | 一般式(1)の<br>例示化合物 |     | 単官能モノマー |      | 多官能モノマー |      | ゾル液 |     | 硬化触媒  |     |
|-----------------|------------------|-----|---------|------|---------|------|-----|-----|-------|-----|
|                 | 化合物              | 添加量 | 化合物     | 添加量  | 化合物     | 添加量  | 化合物 | 添加量 | 化合物   | 添加量 |
| 1(本発明)          | A-11             | 50  |         |      | V-22    | 50   |     |     | P-1   | 6   |
| 2(本発明)          | A-12             | 50  |         |      | V-22    | 50   |     |     | P-1   | 6   |
| 3(本発明)          | A-11             | 50  | V-4     | 25   | V-22    | 25   |     |     | P-1   | 6   |
| 4(本発明)          | A-11             | 50  | V-8     | 25   | V-22    | 25   |     |     | P-1   | 6   |
| 5(本発明)          | A-1              | 25  |         |      | V-18    | 25   | ゾル1 | 50  | P-1   | 6   |
| 6(本発明)          | A-1              | 25  | V-8     | 12.5 | V-18    | 12.5 | ゾル1 | 50  | P-1   | 6   |
| 7(本発明)          | A-10             | 50  | V-8     | 25   | V-18    | 25   |     |     | 水     | 3   |
|                 |                  |     |         |      |         |      |     |     | NaF   | 0.1 |
|                 |                  |     |         |      |         |      |     |     | APS   | 0.2 |
|                 |                  |     |         |      |         |      |     |     | TMEDA | 0.5 |
| 8(本発明)          | A-1              | 40  |         |      |         |      |     |     | P-1   | 6   |
|                 | A-36             | 60  |         |      |         |      |     |     |       |     |
| 9(比較例)          |                  |     |         |      |         |      | ゾル1 | 100 |       |     |
| 10(比較例)         |                  |     |         |      |         |      | ゾル2 | 100 | P-1   | 6   |

[0083]< first pass (hard court layer) -- business -- the mixture ( ) of preparation >

dipentaerythritol pentaacrylate and dipentaerythritol hexaacrylate of coating liquid [ DPHA and ] A trade name, the Nippon Kayaku Co., Ltd. make 125g, and 125 g of urethane acrylate oligomer (UV-6300B, a trade name, the Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd. make) were dissolved in 439 g of industrial use denatured ethanol. The solution which dissolved 7.5g of photopolymerization initiators (IRGACURE 907, a trade name, made in \*\*\*\*- Guy Gee) and 5.0 g of photosensitizers (the kaya cure DETX, a trade name, the Nippon Kayaku Co., Ltd. make) in 49 g of methyl ethyl ketone was added to the obtained solution. After agitating a mixture, it filtered with the filter of a 1-micron mesh, and the coating liquid of the hard court layer was prepared.

[0084]<Preparation of titanium dioxide dispersed matter> titanium dioxide (primary-particle mass average grain size: 50 nm) refractive-index 2.70 30 mass part and an anionic diacrylate monomer (PM21 and a trade name.) The Sand grinder distributed Nippon Kayaku Co., Ltd. make 4.5 mass part, cationic methacrylate monomer (DMAEA, trade name, Kohjin Co., Ltd. make) 0.3 mass part, and methyl-ethyl-ketone 65.2 mass part, and the titanium dioxide dispersed matter was prepared.

[0085]0.14g of photopolymerization initiators (IRGACURE 907, made in \*\*\*\*- Guy Gee) and 0.04 g of photosensitizers (the kaya cure DETX, the Nippon Kayaku Co., Ltd. make) were dissolved in 151.9g of <preparation of secondary layer (medium refractive index layer) coating liquid> cyclohexanone, and 37.0 g of methyl ethyl ketone. 6.1g of titanium dioxide dispersed matters and the mixture of dipentaerythritol pentaacrylate and dipentaerythritol hexaacrylate ( ) [ DPHA and ] After adding the Nippon Kayaku Co., Ltd. make 2.4g and agitating for 30 minutes at a room temperature, it filtered with the filter of a 1-micron mesh, and the coating liquid for medium refractive index layers was prepared.

[0086]0.06g of photopolymerization initiators (IRGACURE 907, made in \*\*\*\*- Guy Gee) and 0.02 g of photosensitizers (the kaya cure DETX, the Nippon Kayaku Co., Ltd. make) were dissolved in 152.8g of <preparation of third layer (high refractive index layer) coating liquid> cyclohexanone, and 37.2 g of methyl ethyl ketone. 13.13g of titanium dioxide dispersed matters and the mixture of dipentaerythritol pentaacrylate and dipentaerythritol hexaacrylate ( ) [ DPHA and ] After adding the Nippon Kayaku Co., Ltd. make 0.76g and agitating for 30 minutes at a room temperature, it filtered with the filter of a 1-micron mesh, and the coating liquid for high refractive index layers was prepared.

[0087]the triacetyl cellulose film (TAC-TD 80U.) of <creation of acid-resisting film> 80 micron thickness The gelatin undercoat layer was provided in the trade name and Fuji Photo Film Co., Ltd. make, the coating liquid of the above-mentioned hard court layer was applied on the gelatin undercoat layer using bar coater, and it dried at 120 \*\*. Next, it irradiated with the bottom ultraviolet rays of a nitrogen atmosphere, the coating layer was stiffened, and the 7.5-micron-thick hard court layer was formed. Then, after having used bar coater, applying the coating liquid for the above-mentioned medium refractive index layers on the hard court layer and drying at 120 \*\*, it irradiated with the bottom ultraviolet rays of a nitrogen atmosphere, the coating layer was stiffened, and the medium refractive index layer



(refractive index: 1.72, thickness:0.081 micron) was formed. Then, after using and applying the above-mentioned coating liquid for high refractive index layers for bar coater on the medium refractive index layer and drying at 120 \*\*, it irradiated with ultraviolet rays, the coating layer was stiffened, and the high refractive index layer (refractive index: 1.92, thickness:0.053 micron) was formed. The coating liquid for low refractive index layers (this invention regulation coating liquid No.1-8 and coating liquid No.9 for comparison, 10) shown in the above-mentioned table 1, respectively, After having applied so that bar coater might be used and it might be set to 85 nm in thickness on a high refractive index layer, and irradiating with the bottom ultraviolet rays of a nitrogen atmosphere, it dried at 120 \*\* for 3 hours, and the low refractive index layer was formed.

[0088]<the quality assessment of a painting film> -- the following quality assessment was carried out about the film (this invention examples 1-8, comparative examples 1 and 2) which painted the 1-4th layer obtained in this way.

[0089](1) In a 380-780-nm wavelength area, the spectral reflectance in 5 degrees of incidence angles was measured using the average reflectance spectrophotometer (made by Jasco Corp.). The mirror plane average reflectance of 450-650 nm was used for the result.

[0090](2) After controlling the humidity of a pencil hardness evaluation acid-resisting film by the temperature of 25 \*\*, and 60% of humidity RH for 2 hours, pencil hardness evaluation of the statement was performed to JISK 5400.

[0091](3) After grinding a damage resistance examination membrane surface 30 times against the bottom of 200 g of load using steel wool #0000, the level which a crack attaches was checked. The judgment followed the following standard.

it does not attach at all : O -- \*\*: crack which a fine crack attaches is remarkable : x [0092]

(4) The adhesion evaluation squares \*\*SERO tape (registered trademark) friction test was done based on JIS K 5400.

[0093](5) After being immersed in the 1.5N sodium hydroxide solution heated to alkali treatment tolerance evaluation of 55 \*\* for 1 minute, it rinsed and dried and the thickness change of the low refractive index layer in alkali treatment order was investigated. The judgment followed the following standard.

Less than 5% of thickness change : 5% - 20% of O thickness change : 20% of \*\* thickness change is exceeded. : The result x Obtained is shown in Table 2.

[0094]

[Table 2]

表2

|      | 低屈折率層<br>塗布液No. | 低屈折率層<br>屈折率 | 平均反射率 | 鉛筆硬度 | 耐傷性 | 密着性     | アルカリ<br>処理耐性 |
|------|-----------------|--------------|-------|------|-----|---------|--------------|
| 実施例1 | 1               | 1.42         | 0.4   | H    | ○   | 100/100 | ○            |
| 実施例2 | 2               | 1.41         | 0.4   | H    | ○   | 100/100 | ○            |
| 実施例3 | 3               | 1.40         | 0.3   | H    | ○   | 100/100 | ○            |
| 実施例4 | 4               | 1.40         | 0.3   | H    | ○   | 100/100 | ○            |
| 実施例5 | 5               | 1.42         | 0.4   | H    | ○   | 100/100 | △            |
| 実施例6 | 6               | 1.40         | 0.3   | H    | ○   | 100/100 | △            |
| 実施例7 | 7               | 1.40         | 0.3   | H    | ○   | 100/100 | ○            |
| 実施例8 | 8               | 1.42         | 0.4   | H    | ○   | 100/100 | ○            |
| 比較例1 | 9               | 1.40         | 0.3   | H 以下 | ×   | 30/100  | ×            |
| 比較例2 | 10              | 1.43         | 0.5   | H 以下 | ×   | 30/100  | ×            |

[0095]The acid-resisting film of this invention is a large wavelength area, and it turns out that it has very low surface reflectance, and has film strength tough enough, and excels in the adhesion and alkali treatment tolerance to a substrate extremely further so that clearly from Examples 1-8. On the other hand, although reflectance is low, the comparative example of the adhesion to film strength and a base is insufficient, and it turns out by it that it is inferior also to alkali treatment tolerance.

[0096]The acid-resisting film of Examples 1-8 and the comparative examples 1 and 2 created by the <creation of display which installed acid-resisting film> above is stuck on the liquid crystal display surface of personal computer PC9821NS/340W (trade name) which came to hand from Nippon Electric Co., Ltd., The surface device sample was created and viewing estimated the scenery reflected grade by the surface reflection. The display which installed the acid-resisting film of Examples 1-7 of this invention does not almost have scenery reflected [ the circumference ], Reflected [ the circumference ] is inferior also to the surface intensity of what can be reduced to some extent in the display which installed the film of the comparative example to having been what shows comfortable visibility and has sufficient surface intensity.

[0097]

[Effect of the Invention]The acid-resisting film of this invention has high acid-resisting performance, is excellent also in damage resistance, the adhesion to a substrate, and alkali treatment tolerance, and can be manufactured by low cost. Reflected [ outdoor daylight ] is fully prevented, and also the polarizing plate and liquid crystal display using this acid-resisting film have the outstanding character in which damage resistance is also high.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

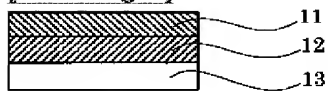
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

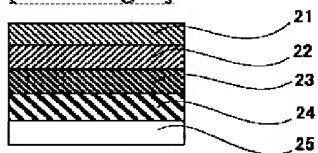
DRAWINGS

---

[Drawing 1]



[Drawing 2]



---

[Translation done.]